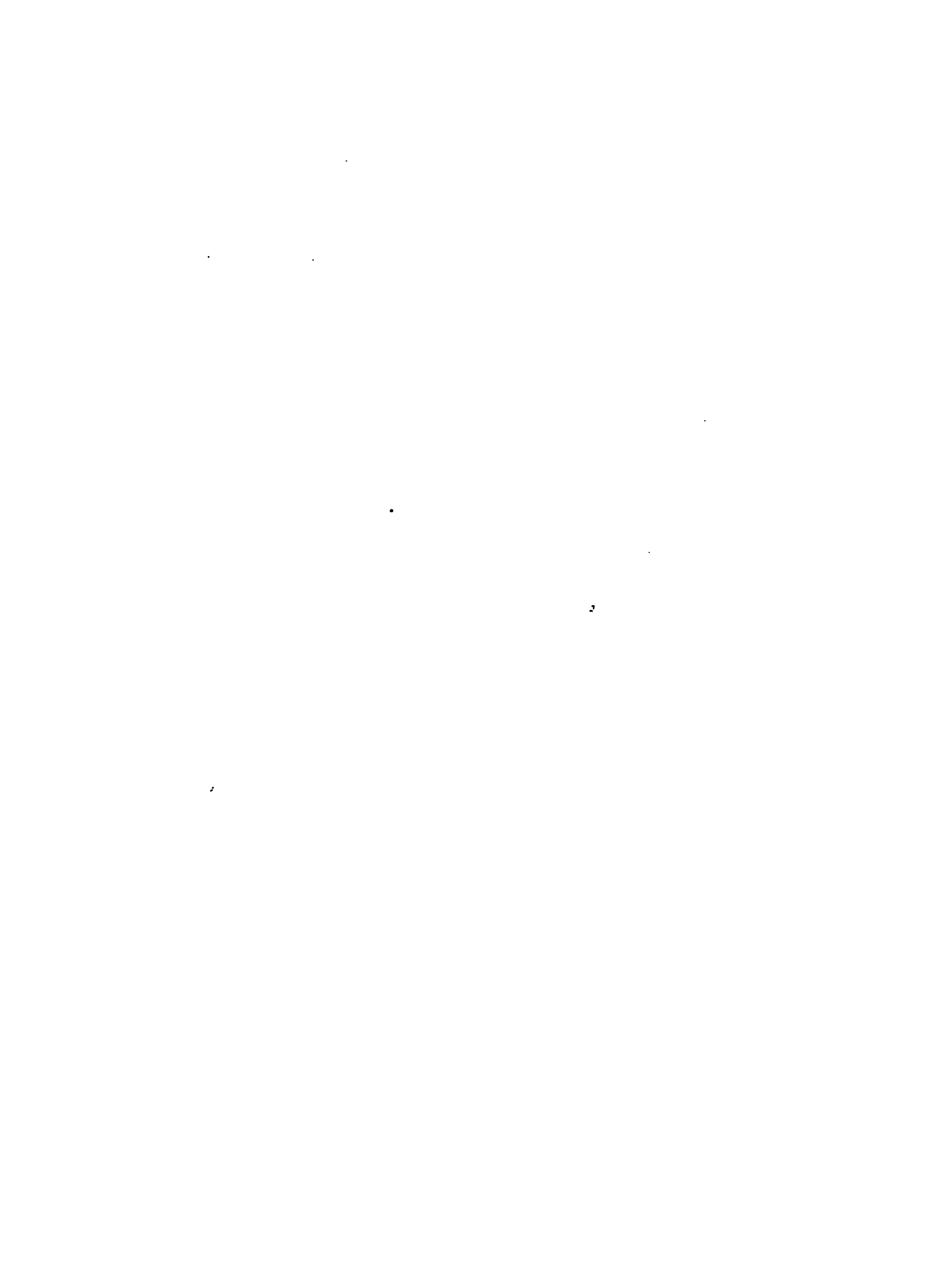

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907033 6




Journal
FKA





JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1856.

DRITTER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

LEIPZIG 1856.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEUN UND SECHZIGSTER BAND.

Mit einer Steindrucktafel.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

van BEMMELEN, GENTELE, v. HAUER, van KERCKHOFF,
KÖNIG, OSANN, PAGELS, SIEGLE, WITTING jun.

LEIPZIG 1856.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des neun und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Neue Versuche über die verschiedenen Zustände des Wasserstoffgases.

Von

Hofrath **Osann.**

(Aus d. Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg.)

In einer im VI. Bde. d. Verhndl. d. phys.-med. Ges. S. 133 mitgetheilten Abhandlung*) habe ich dargethan, dass das auf galvanischem Wege dargestellte Wasserstoffgas ein von dem auf chemischem Wege erhaltenen verschiedenes Verhalten zeigt, welches in seiner reducirenden Wirkung hervortritt. Ich hielt es nun bei einer Thatsache von so allgemeiner Bedeutung für angemessen, noch weitere Versuche anzustellen, eines Theils um mich hinsichtlich derselben ganz sicher zu stellen, anderen Theils um der Sache mehr Umfang zu geben. Bei Anstellung derselben gelangte ich zu einigen bemerkenswerthen Thatsachen, welche ich hier mittheilen will.

1) Ich habe in einer früher mitgetheilten Abhandlung der Verhandlungen der phys.-med. Ges. Bd. V, S. 72 gezeigt, dass ein Stückchen Kohle, deren Präparation daselbst angegeben ist, nur kurze Zeit in verdünnter Schwefelsäure als negative Elektrode benutzt, die Eigenschaft erhält, eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd so zu zersetzen, dass sehr bald eine nicht unbeträchtliche Menge Silber an der Oberfläche derselben sich ausscheidet. Es war mir

*) Dies. Journ. LXVI, 102.

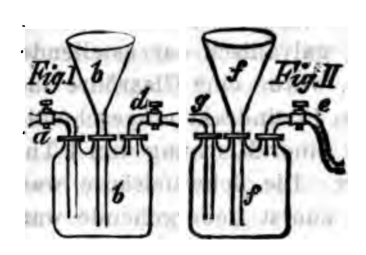
nun darum zu thun, zu erfahren, wie in dieser Beziehung sich gewöhnliches Wasserstoffgas verhalten würde. In dieser Absicht wurde eine Glasröhre von 2′ Länge und ½″ Weite genommen und diese mittelst einer Röhre von Kautschuk an einen Apparat befestigt, in welchem gewöhnliches Wasserstoffgas bereitet und gereinigt wurde. In diese Röhre brachte ich ein cylinderförmiges Stückchen obiger Kohle, nachdem sie vorher in Wasser gekocht war und das in die Poren aufgenommene Wasser noch enthielt. Nachdem eine Zeit lang Wasserstoffgas darüber hinweggeleitet worden war, wurde eine einfache Weingeistlampe darunter gestellt und das Wasser aus den Poren ausgetrieben. Hierauf wurde während fortwährenden Hinwegströmens des Wasserstoffgases die Lampe entfernt und die Röhre erkalten gelassen. Nachdem sie erkaltet war, wurde sie geneigt und die Oeffnung derselben unter die Oberfläche einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht. Durch die geneigte Stellung, welche man der Röhre gab, wurde bewirkt, dass das Stückchen Kohle in die Flüssigkeit herabrutschte. Sie gelangte jetzt, erfüllt in ihren Poren mit Wasserstoffgas, in die Silberauflösung. Nach Verlauf von 12 Stunden und darüber konnte nicht die geringste reducirende Wirkung auf das Silbersalz wahrgenommen werden. Nur war die Kohle an der Oberfläche mit feinen, aus den Poren ausgeschiedenen Bläschen von Wasserstoffgas umgeben. Wurde hingegen dieselbe Kohle kaum eine Minute lang als negative Elektrode in verdünnter Schwefelsäure benutzt, so hatte sie die Eigenschaft erhalten, aus derselben Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, welche im obigen Versuch gebraucht wurde, Silber auszuscheiden. — Nach Verlauf von 24 Stunden war eine solche Menge von Silber ausgeschieden, dass, als ich das Silber abfiltrirte und das Filtrat mit Salzsäure versetzte, nur eine schwache weisse Färbung eintrat.

Ich komme nun zu einem zweiten Versuch. Bekanntlich hat das fein zertheilte Platin die Eigenschaft, Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser zu vereinigen. Es schien mir diese Eigenschaft geeignet, um ebenfalls die Verschiedenheit der beiden Wasserstoffgase nachzuweisen.

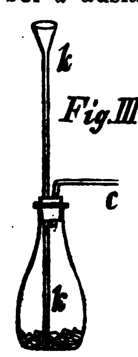
Es kam daher zunächst darauf an, beide Gase in reinem Zustande zu erhalten. Um das galvanisch darzustellende Wasserstoffgas rein zu erhalten, wurde eine Glasröhre angewendet, in deren Wölbung ein Platindraht eingeschmolzen war. Sie wurde gefüllt mit einer Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser. Die Schwefelsäure war durch Destillation erhalten, das zuerst Uebergehende war beseitigt worden und die Destillation war nicht bis zu Ende fortgesetzt worden. Sie wurde auf die bekannten Beimischungen geprüft und davon rein befunden. — Die Glasröhre, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, wurde in ein Glas, welches dieselbe Flüssigkeit enthielt, gebracht. In dieser Flüssigkeit befand sich ein Platindraht. Dieser wurde mit dem positiven Pol einer Säule, der in der Röhre befindliche mit dem negativen Pol verbunden. Hierdurch wurde bewirkt, dass sich an dem Draht in der Glasröhre Wasserstoffgas entwickelte. Auf diese Weise erhielt ich in kurzer Zeit die zu den Versuchen nöthige Menge galvanisch dargestellten Wasserstoffgases.

Schwieriger ist die Darstellung des gewöhnlichen, chemisch zu bereitenden Wasserstoffgases. Das durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink erhaltene Wasserstoffgas kann zwar dadurch gereinigt werden, dass man es erst durch eine Flasche leitet, welche Kalilauge enthält und später durch eine Auflösung von Sublimat in Wasser. Allein die in den Gefässen befindliche atmosphärische Luft mischt sich mit dem Wasserstoffgas und verunreinigt dasselbe. Es kann nun allerdings dadurch geholfen werden, dass man das Wasserstoffgas recht lange durch die Gefässe, welche die Reinigungsflüssigkeiten enthalten, hindurchströmen lässt, man ist jedoch nie ganz sicher, ob alle atmosphärische Luft entfernt ist. Ich habe mir daher einen eigenen Apparat zu diesem Zweck ausgedacht und ausgeführt, bei dessen Anwendung dieser Uebelstand beseitigt ist.



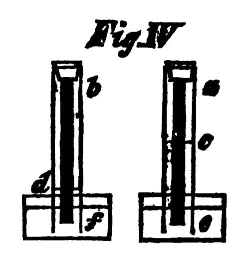


Die Abbildung zeigt zwei Woulf'sche Flaschen, eine jede mit drei Oeffnungen. In der mittelsten Oeffnung derselben ist ein Glastrichter, der beinahe bis auf den Boden der Flasche geht. Die Flasche Fig II. hat eine etwas gekrümmteRöhre, welche die Bestimmung hat, das Gas ausströmen zu lassen. Der an der Flasche Fig. II. bei *e* befindliche Hahn wird zuerst geöffnet und durch den Trichter *f* der Flasche Sublimatlösung eingegossen, bis die Flüssigkeit bei *g* ausläuft. Sie läuft dann zu gleicher Zeit durch den Hahn *e*. Man schliesst jetzt diesen und schiebt *g* in die Oeffnung des Hahns *d* (Fig. I.). Man verbindet dann noch mit nasser Blase die Stelle, wo *g* und *d* in einander gefügt worden sind. Man giesst jetzt Kalilauge durch den Trichter *b* in die Flasche Fig. I., bis diese aus dem Hahn bei *a* ausläuft. So wie dies der Fall ist, wird der Hahn *a* zugedreht.— Hierauf wird die Flasche Fig. III. zuerst ganz mit Wasser gefüllt, bis es bei *c* ausläuft. Dann wird das Ende der Glasröhre *c* in den Hahn *a* (Fig I.) gefügt und mit nasser Blase verbunden. Man giesst nun durch den Trichter *k* Schwefelsäure auf das in der Flasche befindliche Zink. Es entwickelt sich Wasserstoffgas und die Flüssigkeit steigt in den Trichter *k*. Sobald diese den Rand des Trichters erreicht hat, wird der Hahn *a* Fig. I. geöffnet. Das Gas steigt in dieser Flasche in die Höhe und treibt die Kalilauge in den Trichter *b*. Ist die Flasche ohngefähr bis zur Hälfte damit erfüllt, so wird der Hahn *d* geöffnet und das Gas geht dann in die Flasche Fig. II. und treibt die Sublimatlösung in den Trichter *f*. Ist diese Flasche auch halb gefüllt, so öffnet man den Hahn bei *e* und lässt das Gas durch die Oeffnung der gebogenen Röhre ausströmen, wo es dann unter Wasser aufgefangen werden kann.



Mit diesen beiden Gasen wurde nun folgender Versuch

angestellt. Es dienten hierzu zwei Gaselemente, d. h. Glasröhren, an einem Ende verschlossen, 4" lang und 1" im Durchmesser, im Innern Platinstreifen mit fein zertheiltem Platin überzogen, enthaltend (siehe Fig. IV.). Die eine dieser Röhren *a* wurde mit galvanisch dargestelltem Wasserstoffgas, die andere *b* mit gewöhnlichem, chemisch erzeugten, gefüllt und mit ihren Oeffnungen in zwei gleich grosse viereckige Gläschen *e* und *f* gestellt. Die Gläschen waren halb mit Wasser gefüllt. Die in ihnen enthaltenen Platinstreifen tauchten unter die Oberfläche des Wassers. Es wurde hierauf concentrirte Salpetersäure in beide Gläschen zu gleichen Mengen gegossen. Bekanntlich hat das fein zertheilte Platin die Eigenschaft, Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas zu verbinden. Besitzt nun das galvanisch ausgeschiedene Wasserstoffgas eine grössere Wirksamkeit, als das gewöhnliche, so muss es auch leichter durch Platin mit dem Sauerstoff der Salpetersäure zu vereinigen sein. Diesem entsprechend war nun auch das Verhalten, denn sehr bald fing die Flüssigkeit in dem Glas *a* an zu steigen, welche das galvanisch ausgeschiedene Wasserstoffgas enthielt. Nach einiger Zeit fing auch die Flüssigkeit in dem andern Gläschen *b* zu steigen an. Allein der Unterschied in dem Stand der Flüssigkeit war sehr beträchtlich, wie bei *c* und *d*, Fig. IV. Ich habe diesen Versuch mehrmals mit demselben Erfolg angestellt, wobei zugleich die Gläschen gewechselt wurden. Derselbe bestätigt auf eine nicht zu bezweifelnde Weise die grössere chemische Thätigkeit des galvanisch ausgeschiedenen Wasserstoffgases gegen das gewöhnliche.



Zur Vervollständigung dieser Versuche gehört noch folgender. Nachdem gezeigt worden ist, dass das Wasserstoffgas, welches von den Poren der Kohle aufgenommen worden ist, nicht reducirend auf eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd wirkt, entstand die Frage, wie sich der Wasserstoff verhalten würde, der unter gleichen Umständen von den Poren fein zertheilten Platins aufgenom-

men ist. Es wurde daher ein Streifen platinirten Platins in dieselbe Glasröhre gelegt, welche bei dem Versuch mit der Kohle gedient hatte. Seine Poren waren mit Wasser erfüllt. Es wurde Wasserstoffgas darüber geleitet und eine einfache Lampe unter die Glasröhre gestellt. Nachdem alles Wasser aus den Poren des Platins ausgetrieben war, wurde die Lampe hinweggenommen und die Röhre erkalten gelassen. Durch Schräghalten der Röhre konnte ihre Oeffnung unter den Flüssigkeitsspiegel einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht und durch Bewegen derselben das Platin eingelassen werden. — Es dauerte nicht lange, so zeigten sich an der Oberfläche des Platins kleine Lamellen von niedergeschlagenem Silber. Sie wurden mit einem Glasstab abgestossen, das Platin herausgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. — Auf dem Filter waren kleine glänzende Flitterchen von Silber zu sehen. Das Filter wurde mit Salpetersäure gekocht und die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat mit Salzsäure versetzt, gab sogleich weisse Flocken von Chlorsilber. Fein zertheiltes Platin, wenn es in seine Poren gewöhnliches Wasserstoffgas aufgenommen hat, besitzt demnach die Eigenschaft, schwefelsaures Silberoxyd zu zersetzen. — Der erste Gedanke, der in mir bei Beachtung dieser Thatsache rege wurde, war, dass das in den Poren aufgenommene Wasserstoffgas mit dem Platin eine secundäre Kette bilde, welche das schwefelsaure Silberoxyd in der Art zersetzt, dass sich am Platin Silber ausscheidet und der Sauerstoff desselben an den Wasserstoff tritt. Ich habe diese Ansicht jedoch später wieder aufgegeben, weil zwei Thatsachen dagegen sprechen.

1) Kohle hat diese Eigenschaft nicht. Sie steht aber in der elektrischen Spannungsreihe neben dem Platin. Man hätte daher erwarten sollen, dass Kohle, welche in ihren Poren Wasserstoffgas aufgenommen hat, ebenfalls als secundäre Kette wirken sollte. Dagegen wirkt Kohle, wenn sie als negative Elektrode benutzt worden ist und galvanisch ausgeschiedenen Wasserstoff in ihren Poren enthält, beträchtlich stärker, als unter gleichen Umständen platinirtes Platin. Sollte diese Wirkung des Wasserstoffs

auf die secundärer Ketten zurückgeführt werden, so müsste letzteres Verhalten dem ersteren entsprechen.— Die stärkere Wirkung der Kohle unter letzteren Umständen scheint einfach daher abgeleitet werden zu können, dass die Poren in der Kohle grösser sind, als im Platin.

2) Ich habe früher (Pogg. Ann. Bd. LXVII, S. 325) gezeigt, dass, wenn man über nassen Platinschwamm in einer Glasröhre Sauerstoffgas hinwegführt, es darin erhitzt und dann darin erkalten lässt, ein Präparat erhalten wird, welches mit Jodkaliumstärke zusammengebracht, eine Zersetzung derselben bewirkt. Es ist dies offenbar die Gegenwirkung der oben bei dem Wasserstoff angeführten. Diese Wirkung aus der einer secundären Kette abzuleiten, tritt der Umstand hindernd entgegen, dass Sauerstoff und Platin als zwei elektronegative Körper nicht geeignet sind eine secundäre Kette zu bilden.

Müssen wir nun hiernach die Ansicht von der Wirkung der secundären Ketten fallen lassen, so bleibt nichts übrig, als die Thatsache festzuhalten, dass das Platin die Eigenschaft besitzt, den Sauerstoff und den Wasserstoff in die activen Modificationen überzuführen. Diese Thatsache ist nicht so absonderlich, wie sie im ersten Augenblick erscheint, wenn man die merkwürdigen Eigenschaften des Platins in physikalischer und chemischer Hinsicht ins Auge fasst, wodurch es sich so sehr von den übrigen Metallen unterscheidet.

Von dieser Thatsache können wir zuvörderst eine schöne Anwendung zur Erklärung des Döbereiner'schen Feuerphänomens machen.

Die gewöhnliche Erklärung beruht auf der Verdichtung des Sauerstoffgases in den Poren des Platinschwamms. Derselbe absorbirt eine beträchtliche Menge Sauerstoffgas und verdichtet es in seinen Poren. Kommt nun Wasserstoffgas in die Poren, so trifft es verdichtetes Sauerstoffgas. Seine Atome sind jetzt denen des Sauerstoffs näher gerückt, als sie es sind in einer Mischung in gasförmigem Zustande. — Hierdurch wird eine Verbindung ermöglicht, bei welcher so viel Wärme frei wird, dass hierdurch das Platin zum Glühen kommt, das dann in diesem Zustand

das Wasserstoffgas entzündet. Gegen diese Erklärung lässt sich jedoch der Umstand geltend machen, dass Kohle, welche ebenfalls in beträchtlichem Grad Sauerstoffgas verschluckt, diese Eigenschaft nicht besitzt.

Eine andere Erklärung rührt von de la Rive her. Er nimmt an, dass das Platin im gewöhnlichen Zustand mit einer dünnen Schichte von Oxyd überzogen sei. Kommt jetzt Wasserstoffgas damit in Berührung, so desoxydirt es dasselbe, wobei so viel Wärme frei wird, dass dadurch das Platin zum Glühen kommt. Es gründet sich diese Ansicht hauptsächlich auf folgende Thatsache. Benutzt man ein Platinblech als Anode in verdünnter Schwefelsäure und später als Kathode, so entwickelt sich anfänglich nicht so viel Wasserstoffgas an demselben als später. Diesen Umstand erklärt de la Rive daraus, das sich das Platin als Anode etwas oxydire; wird es daher nachdem als Kathode gebraucht, so wird der zuerst sich entwickelnde Wasserstoff verwendet, um das Platin zu desoxydiren. — Es lässt sich jedoch recht gut annehmen, dass der zuerst am Platin auftretende Sauerstoff in den Poren aufgenommen werde, ohne dass es nöthig wäre, eine wirkliche Oxydation des Platins anzunehmen.

Dagegen ist besagtes Phänomen eine nothwendige Folge der von mir aufgefundenen Thatsachen. Denn wenn das Platin die Eigenschaft besitzt, sowohl das Sauerstoffgas als das Wasserstoffgas in active Modificationen überzuführen, so ist kein Grund vorhanden, warum sie in den Poren des Platins nicht ihrer grossen Vereinigungskraft folgen und sich zu Wasser verbinden sollen. Hierbei muss selbstverständlich Wärme frei werden, welche das Platin glühend macht und das Wasserstoffgas entzündet.

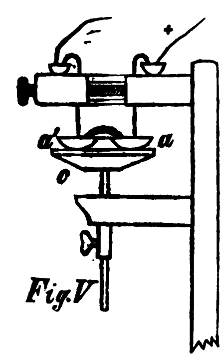


Fig. V

Eine andere Anwendung ist in folgendem Versuch enthalten. Man bringt zwei Uhrgläschen *a* und *a'* Fig. V. auf das Tischchen des Jodgalvanometers, das eine gefüllt mit einer Auflösung von Jodkaliumstärke, das andere mit

einer Mischung von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz, beide leitend verbunden durch einen nassen Docht. Hierauf schraubt man das Tischchen *c* in die Höhe, so dass die beiden Platindrähte eintauchen in die Flüssigkeiten. Die beiden Platindrähte werden nun dergestalt mit einer Kette verbunden, dass der Draht, welcher in die Jodkaliumlösung taucht, die positive Elektrode, der andere die negative ist. In Folge der Wirkung des Stroms nimmt man an der positiven Elektrode eine Schwärzung, an der negativen eine Bläuung wahr. Als Kette dient ein Platintiegel, welcher Brunnenwasser enthält, versetzt mit einem Tropfen Schwefelsäure, in welche ein amalgamirtes Zinkstängelchen taucht.

Es kann die Frage entstehen, ob bei diesen Zersetzungen die Elektricität unmittelbar wirkt, oder vermöge des an den Drähten activ auftretenden Sauerstoffs und Wasserstoffs. Da diese in diesen Zuständen zersetzend auf die vorhandenen Flüssigkeiten wirken, so kann ihre Wirkung hier nicht umgangen werden und wir werden vorliegende Zersetzungen als secundäre Wirkungen zu betrachten haben. Das Jodkalium würde so zersetzt werden, dass der an der Oberfläche des Platins sich ausscheidende active Sauerstoff sich mit dem Kalium verbindet und Jod ausscheidet, das an der Ausscheidungsstelle auf Stärke trifft und hiermit den violetten Niederschlag hervorbringt. Der Wasserstoff an der negativen Elektrode würde das Eisenchlorid auf Chlorür bringen, welches mit dem rothen Blutlaugensalz die blaue Färbung giebt.

Ich will diesen Aufsatz mit einer Bemerkung schliessen, welche für die analytische Chemie von Erfolg werden kann. Es kommt oft der Fall vor, dass man ein schwer oxydirbares Metall aus seiner Auflösung durch ein leicht oxydirbares herausfällen will. Hier tritt nun der unangenehme Umstand ein, dass an die Stelle des schwer oxydirbaren Metalls ein gleiches Aequivalent des leicht oxydirbaren kommt. Man erhält also einen neuen Körper in die Flüssigkeit, der ebenfalls wieder abzuscheiden ist. — Dieser Umstand kann umgangen werden, wenn man an die Stelle des leicht oxydirbaren Metalls ein Stückchen

Kohle anwendet, welches in ihren Poren galvanisch ausgeschiedenen Wasserstoff enthält. Man nimmt ein längliches Stück präparirte Kohle, welche ganz trocken sein muss, macht sie zur negativen Elektrode in einer sauren wässrigen Lösung, z. B. verdünnter Schwefelsäure und lässt sie so lange darin, bis an ihrer Oberfläche sich in beträchtlicher Menge Wasserstoffgas entwickelt, dann taucht man sie in die zu zersetzende Flüssigkeit. Ist eine einmalige Operation nicht hinreichend, so kann man sie wiederholen.

II.
Ueber das Wolfram und einige seiner Verbindungen.

Von

A. Riche.

(Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 5.) p. 203.)

Um metallisches Wolfram darzustellen, reducirte ich die Wolframsäure durch Wasserstoffgas oder zersetzte das Chlorür durch Natrium. Lässt man durch eine Porcellanröhre, welche Wolframsäure enthält, während 2 Stunden einen Strom trocknen und reinen Wasserstoffgases gehen, und erhitzt die Röhre mittelst kleiner Coaksstücken zum Rothglühen, so erhält man eine Substanz, welche keinen Sauerstoff mehr enthält. Bei niedriger Temperatur wird der Sauerstoff nicht völlig entzogen.

Das bei dieser hohen Temperatur erhaltene Wolfram ist nicht geschmolzen, es bildet kleine krystallinische Körner, die durch Reiben Metallglanz annehmen und das Glas leicht ritzen. Es schmilzt selbst im Schmiedefeuer, bei einer Hitze, bei der die Tiegel erweichen, nicht. Dagegen brachte ich es mittelst einer Batterie von 200 gewöhnlichen Bunsen'schen Elementen zum Schmelzen.

Es oxydirt sich dabei eine beträchtliche Menge unter Erscheinung einer blauen Flamme, welche auf einem weissen Schirm im Dunkeln sehr schöne Farben gab.

Das Wolfram oxydirt sich nur bei sehr hoher Temperatur in der Luft und selbst in trocknem Sauerstoffgas langsam. Es verbrennt nicht in trocknem Chlor und wird davon erst bei 300° angegriffen.

Von Salpetersäure wird es bei 70 — 80° im Verlauf von 3 — 4 Tagen in Wolframsäure verwandelt. Königswasser reagirt etwas schneller. Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure verwandeln es in blaues Oxyd und erst nach einiger Zeit in Wolframsäure. Destillirtes und lufthaltiges, oder auch gewöhnliches Wasser scheinen selbst nach 1½ Monaten keine Wirkung darauf zu äussern, eben so verhält sich alkalisches Wasser. Enthält dagegen das Wasser etwas Schwefelsäure, so färbt es sich langsam bläulich. Das Metall zersetzt das Wasser bei 100° nicht, dagegen leicht in der Rothglühhitze, wobei das Metall aufschwillt und sich schnell in Oxyd verwandelt. (Vergl. die von Wöhler dies. Journ. LXV, 507 beschriebenen Eigenschaften des Wolframmetalls. D. Red.)

Schmilzt man Wolfram mit Jodäthyl in einer Röhre und erhitzt auf ungefähr 240°, so wird das Metall selbst nach 10tägigem Contact nicht angegriffen, jedoch sieht man in der Flüssigkeit kleine, perlglänzende Nadeln, welche Wolframoxyjodür sind.

Ersetzt man das Jodäthyl durch Jodmethyl und verfährt eben so, so erhält man aus der destillirten Flüssigkeit ausser nichtzersetztem Jodmethyl eine zähe Flüssigkeit von höherem Siedepunkte. Wird sie mit wenig erwärmtem ätherhaltigen Alkohol behandelt, so scheidet sich ein Oel aus, während der Aether beim Verdampfen eine Substanz hinterlässt, welche nach gehörigem Reinigen in farblosen Platten krystallisirt, die bei 100° schmelzen. Diese Krystalle bestehen aus:

$$3(C_2H_3)W, J.$$

Durch Behandeln dieser Verbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man das Oxyd derselben als weisses Pulver.

Es hat die Formel:

$$3(C_2H_3)W, O.$$

Das Oxyd verbindet sich mit Säuren zu unkrystallisirbaren Salzen, aus deren concentrirten, zähflüssigen Lösungen Alkalien das unveränderte Oxyd fällen. Diese Salze bilden sich auch, wenn man die Jodverbindung mit den entsprechenden Säuren behandelt.

Um das Aequivalent des Wolframs zu bestimmen, reducirte ich reine Wolframsäure, deren Zusammensetzung im Allgemeinen $= WO_3$ angenommen wird, durch Wasserstoff und wog das entstandene Wasser. Auf diese Weise fand ich das Aequivalent des Wolframs $= 87$. Dass diese Zahl etwas kleiner als die bisher angenommene ist, hat seinen Grund darin, dass bisher alkalihaltige Säuren zu dieser Bestimmung genommen wurden, während ich aus Ammoniaksalz durch Glühen oder aus Chlorür durch Fällen mit Wasser und Sublimiren erhaltene Säure anwandte.

Um das Wolfram aus seinem Chlorür durch Natrium darzustellen, beschäftigte ich mich zuerst mit der Darstellung im Grossen der unter dem Namen Wolframchlorür bekannten rothen Verbindung, die man bisher durch Einwirkung von Chlor auf Wolfram erhielt. Ich erhielt es sehr leicht, indem ich über ein Gemisch von 1 Th. Wolframsäure und 3 Th. Kohlenstaub, das sich in einer doppelt tubulirten Retorte aus Steingut befand, in der Dunkelrothglühhitze trocknes Chlorgas streichen liess. Es braucht nur in einem Strome von Wasserstoff nochmals umdestillirt zu werden, um es rein zu erhalten.

Wird diese Verbindung in einem mit Wasserstoff gefüllten Rohr mit Natrium erhitzt, so erhält man immer Wasser und Wolframoxyd. Eine damit gemachte Analyse zeigte ebenfalls einen Sauerstoffgehalt an und führte zu der Formel:

$$WCl_2O.$$

Behandelt man dieses Oxychlorür mit Wasser, so zerfällt es rasch in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure, jedoch entwickelt sich dabei kein Wasserstoffgas, was

beweist, dass die Verbindung nicht die Formel WCl_2 hat. Nach der Formel WCl_2O erklärt sich die Zersetzung leicht:

$$WCl_2O + 2HO = WO_3 + 2HCl.$$

Dennoch giebt es Chlorüre von Wolfram, welche sich aber schon mit sehr wenig Wasser in rothes Oxychlorür verwandeln.

Wolframchlorid, WCl_3, erhält man, wenn man über Wolfram, welches sich in einer Porcellanröhre befindet, aus der durch trocknes Wasserstoffgas alle Feuchtigkeit ausgetrieben worden ist, trocknes Chlor leitet und dabei erwärmt. Es bildet nach dem Sublimiren stahlgraue lange Nadeln, welche bei 218° schmelzen und eine schwarze Flüssigkeit gaben. Diese erstarrt zu einer schwarzen Masse vom Ansehen des Jods. Es wird von Wasser augenblicklich zersetzt.

Wolframchlorür, WCl_2. Man erhält diese Verbindung in sehr kleiner Menge, wenn man über das Chlorid in einer Glasröhre so lange Wasserstoff leitet, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure mehr entwickelt, wobei sie als schwarzbraune Masse zurückbleibt. Besonders ist auf die Temperatur bei der Zersetzung zu achten; erhitzt man zu stark, so verflüchtigt sich das Chlorid und das Produkt enthält dann metallisches Wolfram, welches sich theilweise als Metallspiegel abscheidet.

Zweifach Schwefelwolfram, WS_2. Das der Säure entsprechende Schwefelwolfram kann leicht erhalten werden, schwieriger das Doppelt-Schwefelwolfram. Letzteres wird jedoch sehr leicht gebildet, wenn man gleiche Theile sauren wolframsauren Kalis und Schwefel in einem irdenen Tiegel bis zum ruhigen Fliessen erhitzt. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches das wolframsaure Kali auszieht, wäscht das Schwefelwolfram auf dem Filter und trocknet es. Es ist von schwarzer Farbe, krystallisirt in kleinen Nadeln und wird in der Luft beim Rothglühen, durch Salpetersäure schon bei 50° oxydirt.

III.

Ueber phosphorsaures Natron-Lithion und die quantitative Bestimmung des Lithions.

Die verschiedenen Angaben von Berzelius einerseits und Rammelsberg andererseits über die Zusammensetzung eines Doppelsalzes von Phosphorsäure mit Natron und Lithion haben W. Mayer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 193) bewogen, neue Versuche über dieses Salz anzustellen, namentlich da Liebig die Beobachtung gemacht hatte, dass ein mit phosphorsaurem Natron und kohlensaurem Natron zur Trockne gedampftes Lithionsalz einen Rückstand liess, der nach sorgfältigem Auswaschen mit Säuren brauste, also kohlensaures Lithion enthielt.

Weder nach der von Berzelius noch nach Rammelsberg's Methode konnte der Verfasser das in Rede stehende Doppelsalz erhalten und eben so wenig gelang es ihm, das von Berzelius (Lehrb. 5. Aufl. Bd. III.) angeführte Doppelsalz von phosphorsaurem Ammoniak-Lithion darzustellen. Wenn ein Lithionsalz in wässriger Lösung mit einer Lösung von $(\dot{\text{Na}}_2\dot{\text{H}})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}+24\dot{\text{H}}$ versetzt wird, so entsteht nach einiger Zeit eine Trübung, beim Kochen sogleich, falls die Quantität Lithion nicht gar zu gering ist. Der weisse krystallinische Niederschlag, der sich zu Boden setzt, ist $\dot{\text{Li}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$ und die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer. Neutralisirt man sie mit Aetznatron oder Ammoniak, so erhält man von Neuem einen Niederschlag von $\dot{\text{Li}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$. Dasselbe Lithionsalz bildet sich, wenn die Lösung eines Lithionsalzes mit leicht flüchtiger Säure mit überschüssigem phosphorsauren Natron im Wasserbade ein oder zwei Mal zur Trockne gedampft wird. Wird die freie Säure der Mutterlauge im erstern Fall statt mit Natron oder Ammoniak mit Ueberschuss von kohlensaurem Natron abgesättigt, so bildet sich etwas kohlensaures Lithion. Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist folgender:

$$\dot{N}a_2\dot{H}\dddot{\bar{P}} \text{ und } 3\dot{L}i\bar{S} = \dot{L}i_3\dddot{\bar{P}}, 2\dot{N}a\bar{S} \text{ und } \dot{H}\bar{S},$$

und man erhält dasselbe Resultat, mag man die relativen Mengen von Lithionsalz, phosphorsaurem Natron und kohlensaurem oder Aetznatron sehr variiren lassen oder mag man dieselben Versuche statt mit Natron mit Kali ausführen. Daher ist die Angabe H. Rose's (Handb. d. anal. Chemie. I, 17. 5. Aufl.), dass phosphorsaures Kali in Lithionsalzen keinen Niederschlag erzeuge, höchst wahrscheinlich nur auf einen Versuch mit Lithionsalzen mit nicht flüchtiger Säure zu beziehen, weil die frei werdende Säure das phosphorsaure Lithion wieder löst.

Behandelt man ein Lithionsalz mit phosphorsaurem Ammoniak und Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak auf die oben angegebene Art, so bildet sich ebenfalls $\dot{L}i_3\dddot{\bar{P}}$ und kein $\dot{L}i\ddot{C}$, man muss aber die Flüssigkeit während des Eindunstens fortwährend alkalisch erhalten. Uebergiesst man indess das trockne Salz mit Wasser, so löst sich nicht unbeträchtlich phosphorsaures Lithion, weil dieses in Ammoniaksalzen löslicher ist, als in reinem Wasser.

Das Salz von Rammelsberg $\dot{L}i_3\dddot{\bar{P}} + (\dot{L}i_2\dot{H})\dddot{\bar{P}} + 2\dot{H}$ hält der Verf. für ein zufälliges Gemenge zweier Salze, welches er nicht erhalten konnte und dessen Analyse besser mit der Formel $(3.\dot{L}i_3\dddot{\bar{P}} + \dot{H}) + (\dot{L}i\dot{H}_2)\dddot{\bar{P}}$ als mit der von Rammelsberg aufgestellten übereinstimme.

Das durch Erwärmen allmählich ausgeschiedene dreibasisch phosphorsaure Lithion $\dot{L}i_3\dddot{\bar{P}} + \dot{H}$ ist ein weisses schweres körniges Krystallpulver, welches sich eben so wie phosphorsaure Ammoniak-Magnesia an geritzten Stellen des Glases am liebsten absetzt. Es verliert sein Wasser bis 100° vollständig und besteht in 100 Th. aus:

			Berechnet.
$\dot{L}i$	35,11		35,16
$\dddot{\bar{P}}$	57,05		57,58
$\dot{H}$	7,24	7,60	7,26

Das Salz ist nicht krystallinisch, wenn es durch Ab-

dampfen mit überschüssigem fixen Alkali erhalten wird. Es löst sich in 2539 Th. reinem und 3920 Th. ammoniakhaltigen Wassers.

Wegen dieser Schwerlöslichkeit in Ammoniak hat der Verf. versucht, die Bildung des genannten Lithionsalzes zur quantitativen Bestimmung des Lithions anzuwenden, namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit der andern Alkalien. Man verfährt dabei so: Die Lösung wird mit phosphorsaurem Natron eingedampft und dabei mit verdünnter Natronlauge alkalisch erhalten, die trockne Salzmasse mit der hinreichenden Menge Wasser zur Lösung des Löslichen übergossen, mit dem gleichen Volum Ammoniakflüssigkeit vermischt und nach zwölfstündigem Stehen in gelinder Wärme abfiltrirt, schliesslich mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Ammoniak ausgewaschen. Das Filtrat und erste Waschwasser dampft man nochmals ab und erhält noch eine kleine Menge Lithionphosphat. Dasselbe Resultat erreicht man auch, wenn die lithionhaltende Lösung mit phosphorsaurem Natron und Aetznatron gekocht, mit Ammoniak vermischt und 12 Stunden stehen gelassen wird; aber die Flüssigkeit stösst sehr stark. Das Auswaschen mit dem Ammoniakwasser muss lange fortgesetzt werden. Das phosphorsaure Lithion backt bei nicht zu heftigem und anhaltenden Rothglühen im Platintiegel nicht zusammen.

Ist die Menge des Lithions neben den vorhandenen Salzen von Kali und Natron sehr gering, so scheidet man letztere aus der concentrirten wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol grösstentheils aus, vorausgesetzt, dass das Lithion nicht als schwefelsaures vorhanden ist.

Der Verf. ist geneigt, die Bestimmungsweise als phosphorsaures Lithion der Methode Rammelsberg's vorzuziehen, weil Aether-Alkohol immer auch 0,11 p. C. NaCl löst und weil schon beim schwachen Glühen eines Gemenges von NaCl und LiCl letzteres durch die geringste Menge Wasser Chlor verliert und Aetzlithion bildet.

Die Analyse des phosphorsauren Lithions führt der Verf. auf folgende Art aus:

Die in möglichst wenig Säure und Wasser gelöste Substanz wurde mit reinem Aetzbaryt im Ueberschuss einige Stunden auf dem Sandbade digerirt, das Filtrat mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, dann eingedampft und mit kohlensaurem Ammoniak geglüht; im Rückstand wurde die Schwefelsäure oft noch durch Barytsalz besonders ermittelt. Der erste Barytniederschlag (phosphorsaurer und kohlensaurer) wurde in Salzsäure gelöst, mit schwefelsaurer Magnesia im Ueberschuss versetzt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Aus der Phosphorsäure berechnete man das Lithion als $\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, der Rest Lithion war an $\ddot{\mathrm{C}}$ gebunden.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

	1.			2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}$	37,64	37,86	37,64	37,78	37,84	37,04	37,82	37,87	37,56
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	—	—	61,75	62,11	61,87	62,22	61,79	62,24	61,87

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}$	35,10	36,44	28,68	35,04	32,59	37,26	37,04
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	57,49	59,68	46,96	57,38	53,37	62,35	62,68
$\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}$	2,43	1,59	9,46	2,62	5,62	—	—
$\ddot{\mathrm{C}}$	3,68	2,37	14,32	3,96	8,51	—	—

	Mittel aus 1—7.	Berechnet.	Atome.
$\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}$	37,67	37,91	3
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	61,98	62,09	1

No. 1 — 3 wurden erhalten als Niederschlag beim Kochen von $\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}\dddot{\mathrm{S}}$ oder LiCl mit phosphorsaurem Natron, No. 4 aus dem Filtrat davon durch Ammoniak. No. 5 aus Lithionsalz mit Phosphorsäure und Kali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und gekocht. No. 6 — 7 eben so wie 5, aber statt Kali Ammoniak angewendet. No. 8—12 aus $\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}\dddot{\mathrm{S}}$ und LiCl mit Ueberschuss von $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}_2\dot{\mathrm{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ und $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{C}}$ zur Trockne gebracht. No. 13 — 14 aus LiCl, mit überschüssigem $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}_2\dot{\mathrm{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ und sehr wenig $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{C}}$ zur Trockne gedampft. No. 8—12 brausten mit Säuren, No. 13—14 nicht.

Um die Genauigkeit der Methode, Lithion als $\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ quantitativ auszuscheiden, zu prüfen, wurde 1) neutrales schwefelsaures Lithion in wässriger Lösung mit phosphor-

saurem Natron und etwas Aetznatron zur Trockne gedampft, mit Wasser und eben so viel Ammoniak übergossen und nach 12stündiger Digestion in gelinder Wärme filtrirt, Filtrat und erstes Waschwasser eingedampft (a. b.); 2) $\dot{\text{Li}}\ddot{\text{C}}$ in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit $\dot{\text{Na}}_2\dot{\text{H}}\dddot{\text{P}}$ und Aetznatron alkalisch gemacht und wie vorher behandelt (c. d. e.); 3) wie vorher, aber statt abzudampfen nur gekocht und mit Ammoniak versetzt (f); 4) wie vorher (c. d. e.), aber statt Natron Kali zugesetzt (g); 5) wie g unter Zusatz von $\dot{\text{K}}\dddot{\text{C}}$ (h); 6) $\text{Li}\dddot{\text{S}}$ mit Phosphorsäure und Kali wie c. d. e. behandelt (i).

Das Resultat dieser Versuche, in denen gewogene Mengen $\dot{\text{Li}}\ddot{\text{C}}$ oder $\dot{\text{Li}}\dddot{\text{S}}$ angewendet wurden, war folgendes:

(a) $\dot{\text{Li}}\ddot{\text{C}}$	angew.	1,3001	Grm.	Daraus	erhalt.	$\dot{\text{Li}}_3\dddot{\text{P}}$	1,3719	Grm.
(b) „	„	1,4519	„	„	„	„	1,5088	„
(c) „	„	0,7196	„	„	„	„	0,7580	„
(d) „	„	0,9150	„	„	„	„	0,9510	„
(e) „	„	1,2107	„	„	„	„	1,2646	„
(f) „	„	1,1672	„	„	„	„	1,2230	„
(g) „	„	0,8604	„	„	„	„	0,9018	„
(h) $\dot{\text{Li}}\dddot{\text{S}}$	„	1,6110	„	„	„	„	1,1236	„
(i) „	„	1,3820	„	„	„	„	0,9665	„

Es waren enthalten:

	Lithion.	Gefunden.
in (a)	0,5171	0,5202
(b)	0,5775	0,5713
(c)	0,2863	0,2874
(d)	0,3643	0,3606
(e)	0,4820	0,4794
(f)	0,4643	0,4638
(g)	0,3422	0,3419
(h)	0,4296	0,4260
(i)	0,3685	0,3664

Im Mittel wurden für 100 Theile Lithion 99,61 Theile wieder erhalten.

IV.

Zur Kenntniss der Oxychloride.

Die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale in organischen Verbindungen fand bekanntlich darin eine hauptsächliche Stütze, dass man in gewissen Sauerstoffverbindungen nur einen Theil des Sauerstoffs gegen andere elektronegative Elemente auszuwechseln im Stande war. Daher die Hypothese der Radicale Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ in der Benzoësäure und Acetyl $C_4H_3O_2$ in der Essigsäure. Diese Ansicht wurde nachmals auch auf eine Reihe analoger unorganischer Verbindungen übertragen und man betrachtete das Chromoxychlorid CrO_2Cl und das Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3 als Chlorverbindungen der Radicale CrO_2 und PO_2. Diese Hypothese würde ihren Boden verlieren, sobald es erwiesen ist, dass der in den Oxychloriden enthaltene Sauerstoff direct durch Chlor ersetzbar sei. In dieser Richtung hat Dr. W. Casselmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 213) eine Reihe von Versuchen angestellt, die das gesuchte Resultat zwar nicht gegeben, aber einige bemerkenswerthe Verbindungen geliefert haben, deren Beschreibung wir nachstehend mittheilen. Der Verf. richtete sein Hauptaugenmerk auf das Verhalten des Phosphoroxychlorids gegen solche Chloride, die mit Wasser sich leicht zersetzen, weil es von diesen am meisten zu erwarten war, dass sie ihr Chlor an die Phosphorverbindung abgeben und aus ihr Sauerstoff aufnehmen würden.

Schon früher (s. dies. Journ. LXIII, 316) hat der Verf. die Entstehung und Eigenschaften der Verbindung $2SnCl_2 + PO_2Cl_3$ beschrieben und fügt nur noch hinzu, dass in zugeschmolzenen Röhren ein kleiner Theil derselben in sehr flächenreichen Krystallen sublimirt. Da diese Verbindung, wie früher (a. a. O.) erwähnt, unzersetzt destillirt, so hält der Verf. Berzelius' Ansicht von der Zusammensetzung dieses Oxychlorids als $2\ddot{\ddot{P}} + 3PCl_5$ für widerlegt, denn sonst hätte dieselbe mit $SnCl_2$ phosphorsaures Zinnoxyd geben müsse

(Es ist aber nicht abzusehen, wie aus $SnCl_2$ sich $\ddot{Sn}$ bilden sollte, wenn nicht etwa die Verbindung $2\dddot{P}+3PCl_5$ von der $\dddot{P}$ den erforderlichen Sauerstoff hergäbe. Anm. d. Redact.)

Diese Verbindung ist nur schwer rein darzustellen, weil dabei die geringste Menge Feuchtigkeit abgehalten werden muss und dem Verf. gelang es nur durch sorgfältige Manipulation, deren genaue Beschreibung wir hier übergehen, das Zweifach-Chlorzinn in die Kugelröhre, welche das Oxychlorid enthielt, überzudestilliren und von hier in einem System Kugelröhren der wiederholten Rectification zu unterwerfen, so dass schliesslich die bei 180° destillirende reine Substanz in einer besondern Röhre aufgefangen und eingeschmolzen werden konnte, um ferner zur Analyse zu dienen. Diese wurde so ausgeführt, dass man die Spitze der die Substanz enthaltenden gewogenen Kugelröhre unter Wasser abbrach und die Verbindung sich zersetzen und lösen liess. Durch Schwefelwasserstoff wurde das Zinn gefällt, durch Silbersalz das Chlor, durch Talkerdesalz die Phosphorsäure.

Die Analyse lieferte in 100 Theilen die Zusammensetzung:

					Berechnet.	
					Atome.	
Sn	27,72	—	—		2	28,18
P	7,65	7,86	7,71		1	7,53
Cl	60,68	60,57	60,69	60,69	7	60,38
N	—				2	3,91

entsprechend der Formel:

$$2SnCl_2+PO_2Cl_3$$

wie sie der Verf. schon früher (a. a. O.) aufgestellt.

Die Verwandtschaft des Phosphoroxychlorids zum Zinnchlorid ist so stark, dass ersteres die Verbindung $SnCl_2+2SCl_2$ zerlegt, indem sich die vorher erwähnte Verbindung $2SnCl_2+PO_2Cl_3$ krystallinisch aussondert, Chlor entweicht und eine niedrigere Chlorstufe des Schwefels entsteht.

Chloraluminium-Phosphoroxychlorid. Beide verbinden sich

leicht und das Ganze verwandelt sich in eine weisse Masse, die sich beim Erwärmen im überschüssigen Oxychlorid löst und daraus krystallisirt. Bei sorgfältigem Abhalten von Feuchtigkeit lässt sich letzteres von der Verbindung bei 150° völlig abdestilliren und auf dieselbe Art, wie bei der vorigen Verbindung angegeben, kann dann die Verbindung durch mehrmaliges Hin- und Herdestilliren gereinigt werden. Sie schmilzt bei 165°, erstarrt ausgezeichnet krystallinisch, siedet unter der Glühhitze, hat einen eigenthümlichen Geruch, zersetzt sich mit Wasser und besteht aus:

$$AlCl_3 + PO_2Cl_3,$$

in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
Al	9,07	9,53
P	10,15	10,78
Cl	73,93	74,11
O		5,58

Die Phosphorsäure wurde durch molybdänsaures Ammoniak gefällt und aus der nachherigen Lösung in Ammoniak durch Bittersalz, die Thonerde durch Schwefelammonium, ausserdem die Relation zwischen $\dddot{P}$ und $\dddot{Al}$ nach sonst bekannten Methoden ermittelt.

Chlormagnesium-Phosphoroxychlorid. Die Vereinigung dieser beiden Körper geht nur langsam von Statten, selbst wenn man sie höher als zum Siedepunkt des Oxychlorids erhitzt. Man erhält eine weisse, geruchlose Masse, die mit besonderer Sorgfalt lange Zeit in einem Luftstrom von 150° erhalten werden muss, damit sie völlig frei von dem überschüssigen hartnäckig anhängenden Oxychlorid werde. Mit Wasser zersetzt sie sich nur sehr langsam, obgleich sie, an die Luft gebracht, begierig Wasser anzieht.

Sie besteht aus:

$$2MgCl + PO_2Cl_3,$$

in 100 Theilen aus:

	Gefunden.	Berechnet.
Mg	9,22	9,65
P	12,66	12,47
Cl	70,76	71,42
O	—	6,46

In schwacher Glühhitze zersetzt sie sich in entweichendes Phosphoroxychlorid und zurückbleibendes Chlormagnesium.

Mit *Chlorzink* verbindet sich das Phosphoroxychlorid, wenn man beide mit einander erhitzt, so dass das Destillat wiederholt auf das Chlorzink zurückfliessen kann oder wenn der Dampf des Oxychlorids über das geschmolzene Chlorzink geleitet wird. Es verdichten sich in der Vorlage Krystalle, die bei **150°** das überschüssige Oxychlorid verlieren und bei **200°** sich zersetzen. Sie konnten wegen ihrer geringen Menge nicht analysirt werden.

Quecksilberchlorid, längere Zeit mit dem Oxychlorid in zugeschmolzenen Röhren nahe bei **100°** erhalten, bedeckt sich mit klaren Krystallen. Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium verwandeln sich in gallertartige Massen. Chlorkupfer ist ganz wirkungslos gegen das Oxychlorid.

Mit Metalloxyden zersetzt sich das Phosphoroxychlorid in Metallchlorid und phosphorsaures Metalloxyd, und diese Thatsache spricht durchaus gegen die Annahme, das Phosphoroxychlorid sei eine Phosphorsäure, in welcher Sauerstoff durch Chlor vertreten werde. Im Gegentheil kann man aus seiner Verwandtschaft zu den Chlormetallen schliessen, dass es vielmehr als ein Phosphorchlorid zu betrachten sei, in welchem 2 Atome O durch 2 Atome Cl ersetzt sind, wofür ausserdem spricht, dass noch nicht bisher aus Phosphorsäure durch Auswechslung gegen Chlor, wohl aber aus Phosphorchlorid durch Auswechslung gegen Sauerstoff das Phosphoroxychlorid gewonnen werde. Die Annahme des Radicals PO_2 im PO_2Cl_3 führt ausserdem consequent zu der Annahme eines Radicals PCl_2 im PCl_5, was doch vorläufig nicht statthaft ist.

Da mit den bisher genannten Chlormetallen eine Verdrängung der 2 Atome Sauerstoff im Phosphoroxychlorid nicht gelungen war, so versuchte es der Verf. mittelst des Chromoxychlorids CrO_2Cl. Dieses wurde, frei von Chlor, mit der Phosphorverbindung in Röhren eingeschmolzen und liefert schon bei gewöhnlicher Temperatur einen festen Körper, der in der Wärme zunimmt, indem zuletzt Alles fest wird. Das Rohr ist mit Chlor gefüllt, bei **170°** destillirt

unverändertes CrO_2Cl über und im Rückstand bleibt eine schwarze glänzende Substanz, die in Wasser zerfällt und Chromsäure, Chromchlorid und phosphorsaures Chromoxyd liefert, und zwar 1,54 p. C. $\dddot{Cr}$, 43,76 p. C. €rCl_3 und 64,8 p. C. $\dddot{\text{€r}}$ und $\overset{\therefore}{P}$. Vernachlässigt man die wahrscheinlich durch etwas angezogenes Wasser gebildete Chromsäure, so stellt sich die Einwirkung der beiden Oxychloride auf einander so dar:

$$5.PO_2Cl_3 \text{ und } 12.CrO_2Cl = 3\text{€r}Cl_3, 3\dddot{\text{€r}}, 5\overset{\therefore}{P} \text{ und } 18Cl.$$

Es wird also dabei durch den Sauerstoff Chlor aus der Phosphorverbindung ausgetrieben und was das Bemerkenswertheste ist, dieser Sauerstoff wird dem andern Oxychlorid entlehnt. Daraus folgt, dass die Annahme von zwei sauerstoffhaltigen Radicalen PO_2 und CrO_2 in den genannten Oxychloriden viel Unwahrscheinliches habe. Denn wenn auch die Austreibung von Cl_3 aus dem PO_2Cl_3 durch 3 O und die Entstehung von $\overset{\therefore}{P}$ nichts ungewöhnliches hat, so ist es doch befremdend, dass der Sauerstoff dazu aus dem Radical CrO_2 entlehnt sein soll. Vielmehr scheint daher das dem noch unbekannten Chlorchrom, $CrCl_3$, analoge Oxychlorid $Cr{}^{O_2}_{Cl}$ die Neigung der entsprechenden Sauerstoffstufe, der Chromsäure, zu besitzen, sich unter Abgabe von Sauerstoff in niedrigeres Oxyd zu zerlegen und dann würde aus $6.CrO_2Cl$ entstehen $2.\dddot{\text{€r}}$, €rCl_3, 3 O und 3 Cl.

Obwohl es dem Verf. nicht gelang, aus dem Phosphoroxychlorid den Sauerstoff zu entfernen und daraus das PCl_5 wieder zu erzeugen, so hält er es doch nicht für unmöglich, sondern für weiterer Mühe des Versuchens werth, ob sich nicht etwa das Radical PO_2 isoliren oder die Nichtexistenz desselben beweisen lässt. Die Versuche, welche der Verf. rücksichtlich dieser Frage noch mit Zink angestellt, sind der Annahme des sauerstoffhaltigen Radicals nicht günstig, wiewohl sie noch nicht stringent dagegen sprechen. Es scheidet sich nämlich, sobald Zink mit PO_2Cl_3, PCl_5 oder PCl_3 zusammengebracht wird, sehr bald Phosphor aus.

Vorläufig hat die Annahme, dass die Oxychloride des

Chroms und Phosphors Substitutionsprodukte von Chlorverbindungen seien, die grössere Wahrscheinlichkeit und es fragt sich weiterhin, ob die Chlorverbindungen der sogenannten organischen Radicale, wie Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, oder Acetyl, $C_4H_3O_2$, nicht eine analoge Deutung zulassen. Im Benzoylchlorid $C_{14}H_5O_2Cl$ löst sich Chloraluminium beim Erwärmen leicht auf und man erhält nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, deren Zusammensetzung jedoch bisher noch nicht ermittelt ist. Dagegen mit Zinnchlorid scheint sich das Chlorbenzoyl zu zersetzen, wenigstens bildet sich bei 140° eine schwarze, in Alkohol, Wasser, Säuren und Alkalien unlösliche Ausscheidung, während die überstehende Flüssigkeit ein unverändertes Gemenge der angewandten Substanzen ist. Chlormagnesium, Chlorkupfer und Chlorzink scheinen ohne Einwirkung auf das Chlorbenzoyl zu sein.

V.

Ueber die sogenannte phosphatische Säure *(acide phosphatique)*.

Von

Pagels.

In den chemischen Lehrbüchern findet man jetzt fast allgemein die von Dulong aufgestellte Ansicht vertreten, nach welcher die durch langsame Verbrennung des Phosphors an der Luft erzeugte Säure, welche Pelletier als *acide phosphatique* bezeichnete, eine salzartige Verbindung der Phosphorsäure mit phosphoriger Säure sein soll; jedoch habe ich in keiner über diesen Gegenstand erschienenen Abhandlung die Art der Analyse finden können, durch welche der Beweis geführt würde, dass in der phosphatischen Säure die Phosphorsäure und phosphorige Säure im bestimmten Verhältnisse verbunden seien; nur Dulong giebt

an, dass auf 9 Theile Phosphor 10 Theile Sauerstoff in der Säure enthalten seien.

Bei der hier vorliegenden, im Laboratorium des Hrn. Geh. Rathes Mitscherlich ausgeführten Untersuchung habe ich zur Bestimmung dieses Verhältnisses mich der Eigenschaft der phosphorigen Säure, Metalloxyde so wie Chloride u. s. w. zu reduciren, bedient; es werden bei Anwendung von Quecksilberchlorid noch $^1/_{10000}$ oder 0,01 p. C. phosphoriger Säure deutlich angezeigt; salpetersaures Silberoxyd eignet sich nicht so gut hierzu, weil viel leichter als beim Quecksilberchlorid durch organische Substanzen eine der durch phosphorige Säure erzeugte ähnliche Reduction eintreten kann.

Die von mir untersuchte Säure war nach Pelletier's Methode bereitet und je nach Bedürfniss entweder ganz frisch oder mehrere Jahre alt; ihr spec. Gew. beträgt 1,310.

1. *Versuch.*

Zwei Grm. einer alten Säure, die noch vorher in einem flachen Gefässe der Luft ausgesetzt worden war, wurden mit vier Unzen destillirtem Wasser verdünnt und dann Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss hinzugefügt; das Gefäss wurde in einem Wasserbade erwärmt; nach einiger Zeit begann die Ausscheidung des Quecksilberchlorürs, und nach Verlauf einer Stunde war alle phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt; das Quecksilberchlorür scheidet sich hierbei gewöhnlich in sehr schönen krystallinischen Blättchen aus. Der Niederschlag wurde durch Filtration getrennt, sorgfältig ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und so lange damit fortgefahren, bis sich ein constantes Gewicht von 1,859 Grm. Quecksilberchlorür ergab; hieraus berechnet sich leicht die in der angewendeten Säure enthaltene phosphorige Säure zu 0,216 Grm.; denn da zwei Atome Quecksilberchlorid mit einem Atom phosphoriger Säure in Wechselwirkung treten, so verhält sich:

$$5948{,}62 : 692{,}28 = 1{,}859 : 0{,}216.$$

Für 1 Grm. Säure 0,108.

2. *Versuch.*

Zwei Grm. derselben Säure wurden mit einer Unze des ersten Hydrates der Salpetersäure bei 50—60° C. eingedampft und die so erhaltene, von phosphoriger Säure ganz freie Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, woraus nach dem Glühen an pyrophosphorsaurer Magnesia 1,159 Grm. erhalten wurden, welche 0,733 Grm. Phosphorsäure entsprechen, denn:

$$1408{,}98 : 892{,}28 = 1{,}159 : 0{,}733.$$

Für 1 Grm. Säure 0,3665.

Berechnet man nun aus der gefundenen Menge phosphoriger Säure 0,108, die derselben entsprechende Menge Phosphorsäure so ist diese 0,139.

$$692{,}28 : 892{,}28 = 0{,}108 : 0{,}139$$

und es bleiben, wenn man 0,139 von 0,3665 abzieht, für die Phosphorsäure in der angewendeten Säure noch 0,2275 Grm.

Es verhält sich demnach die phosphorige Säure zur Phosphorsäure wie:

$$0{,}108 : 0{,}2275.$$

In 0,108 sind 0,047 Sauerstoff und in 0,2275 sind 0,128 Sauerstoff.

$$0{,}047 : 0{,}128 = 1 : 2{,}7.$$

Bei den nächsten drei Versuchen ist die phosphorige Säure wie bei den vorhergehenden bestimmt; die Phosphorsäure wurde auch als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt, zur Fällung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia aber die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit verwendet; der erste Versuch ist mit alter, die beiden letzten Versuche sind mit ganz frischer Säure angestellt.

1. *Versuch.*

1,9125 Grm. Säure gaben an Quecksilberchlorür:

= 1,565 Grm.,

an pyrophosphorsaurer Magnesia:

= 1,2065 Grm.,

entsprechend 0,182 phosphoriger Säure und

0,537 Phosphorsäure.

In 100 Theilen:

= 9,51 phosphoriger Säure und 28,07 Phosphorsäure.

9,51 enthalten Sauerstoff 1,38

28,07 „ „ 3,16

1,38 : 3,16 = 1 : 2,28.

2. *Versuch.*

3,4455 Grm. Säure.

Quecksilberchlorür = 3,0325.

Pyrophosphors. Magnesia = 2,2585,

entsprechend 0,354 phosphoriger Säure und

0,988 Phosphorsäure.

In 100 Theilen:

10,27 phosphoriger Säure und 28,67 Phosphorsäure.

10,27 enthalten an Sauerstoff 1,49

28,67 „ „ „ 3,23

1,49 : 3,23 = 1 : 2,17.

3. *Versuch.*

8,0835 Grm. Säure.

Quecksilberchlorür = 6,6255.

Pyrophosphors. Magnesia = 5,1660,

entsprechend 0,773 phosphoriger Säure und

2,307 Phosphorsäure.

In 100 Theilen:

9,56 phosphoriger Säure und 28,53 Phosphorsäure.

9,56 enthalten an Sauerstoff 1,39

28,53 „ „ „ 3,21

1,39 : 3,21 = 1 : 2,30.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich, dass zwischen der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure kein bestimmtes Verhältniss stattfindet; vielleicht ist im Beginn der Oxydation ein Atom Phosphorsäure mit einem Atom phosphoriger Säure verbunden; die weitere Oxydation der phosphorigen Säure geht dann bis zu dem gefundenen Verhältniss schnell weiter, scheint dann aber bei Gegenwart einer gewissen Menge Phosphorsäure nur noch sehr langsam stattzufinden, und es würde gewiss sehr lange dauern, ehe ein Atom phosphoriger Säure mit 2

Atomen Phosphorsäure verbunden, das Verhältniss also wie 1 : 3,333 ist.

Dass die phosphorige Säure bei Gegenwart von Phosphorsäure der Einwirkung der gewöhnlichen Salpetersäure selbst bei längerem Kochen der Lösung widersteht, ist bei Bereitung der Phosphorsäure durch Salpetersäure bekannt, und ein hierüber angestellter Versuch ergab noch einen Gehalt von 7,2 p. C. phosphoriger Säure. Beim weiteren Eindampfen der Flüssigkeit wird zwar diese phosphorige Säure bei einer gewissen Concentration vollständig oxydirt, indess wäre es wohl gut, jede zum inneren Gebrauche bestimmte Phosphorsäure auf phosphorige Säure vermittelst Quecksilberchlorid zu prüfen, da dieselbe, wie Wöhler gezeigt hat, giftig ist.

VI.

Analyse der Kissinger Mineralquellen.

Nach J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, pag. 145) ist das Wasser des Rakoczy-, Pandur- und Max-Brunnens, frisch geschöpft, klar, trübt sich aber bald und setzt einen gelblichen Niederschlag ab; es reagirt sauer und entwickelt beim Erhitzen reichlich Gas, worauf sich aus dem Wasser des Rakoczy und Pandur ein krystallinischer, röthlich-gelber, aus dem des Max-Brunnen ein fast weisser Niederschlag ausscheidet. Das Filtrat davon reagirt schwach alkalisch von etwas gelöstem Magnesiahydrat und enthält $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, NH_3, $\dot{Li}$, $\dot{Na}$, $\dot{K}$, Cl, Br, J, $\dddot{S}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ und $\dddot{B}$, während der Niederschlag $\dddot{Fe}$, $\dddot{Mn}$, $\dddot{Al}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, F, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, $\dddot{Si}$ und $\ddot{C}$ enthält.

Der in Säuren ungelöste Theil des Salzrückstandes vom Verdampfen des Mineralwassers bestand nur aus etwas Kieselerde und Gyps, der in Wasser unlösliche Theil enthielt ausser den eben genannten Bestandtheilen noch Phosphorsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde und

Mangan. Letzteres wurde in der salpetersauren Lösung durch Kochen mit Bleisuperoxyd, also durch die Entstehung der Uebermangansäure, nachgewiesen.

Die geringe Menge schwefelsauren Strontians, welche sich in dem chlornatriumreichen Wasser gelöst hatte, wurde in einem besondern Theil des Gesammtrückstandes der löslichen und unlöslichen Salze nachgewiesen, indem man denselben mit überschüssiger Schwefelsäure abdampfte, schwach glühte und die mit Wasser ausgelaugte Masse mit kohlensaurem Alkali aufschloss. In der salzsauren Lösung der alkalischen Erden gab Cölestinwasser keine, Gypswasser nach einiger Zeit eine Trübung.

Zur Erkennung des Fluors wurde der in Wasser unlösliche Theil des Salzrückstandes mit Schwefelsäure und reiner Kieselerde erhitzt, das Gas in ammoniakhaltiges Wasser geleitet, dieses stark eingedampft, wieder mit Ammoniak versetzt, filtrirt und dann, bis zu einem kleinen Volum eingeengt, mit Schwefelsäure in einer Platinschale zersetzt, indem eine mit Aetzgrund bestrichene und theilweis entblöste Glasplatte darüber gedeckt war.

Der in Wasser gelöste Theil des Salzrückstandes wurde mit kohlensaurem Natron gefällt und das Filtrat davon einerseits zum Aufsuchen von Jod, Brom, Salpetersäure und Borsäure, andererseits zu dem des Kalis und Lithions verwendet. Das Jod wurde nach der vom Verf. früher beschriebenen Methode (s. dies. Journ. LXVIII, p. 127) ermittelt, das Brom durch Chlorwasser und Aether, Salpetersäure durch Eisenvitriol, auch durch Indigolösung. Lithion zog man als Chlormetall durch Alkohol aus und darnach aus dem mittelst Platinchlorid vom Kali befreiten und zur Trockne gedampften Rest mit Aether-Alkohol.

Die quantitative Bestimmung verschiedener Bestandtheile geschah folgendermassen:

Die des Broms nach Mohr's neuester Methode, die der Salpetersäure nach Pelouze's Titrirmethode mittelst Eisenchlorür und zweifach-chromsauren Kalis, die der Kohlensäure und des Eisenoxyduls an der Quelle und zwar ersterer durch ammoniakhaltiges Chlorbarium, die des letzteren

durch Eingiessen des Quellwassers in eine Mischung von Schwefelwasserstoffammoniak und Ammoniak, Lösen des Schwefelniederschlags in Salpeter-Salzsäure und Abscheiden des Eisenoxyds aus der nahezu neutralisirten Flüssigkeit durch essigsaures Natron. Die Bestimmung des Kali und Natrons als Chlormetalle wurde nach Entfernung der Magnesia durch Baryterde bewerkstelligt, die des Ammoniaks durch Abdestilliren des unter Zusatz von Salzsäure stark eingeengten Wassers mit Natronlauge, Auffangen des Destillats in Salzsäure und Wägen in Gestalt von Platinsalmiak. Das Chlorlithium wurde aus einer sehr weit eingedampften Mutterlauge mit 95procentigem Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit nach Entfernung des Weingeistes mittelst Abdampfens, des Kalks mittelst oxalsauren Kalis und der Magnesia mittelst Aetzbaryts zur Trockne gebracht, der Rückstand in kochendem Wasser gelöst, vom Baryt durch Schwefelsäure befreit und das Filtrat eingedampft und gelinde geglüht; die bleibende Salzmasse wurde in Wasser gelöst und mit phosphorsaurem Natron nebst ein wenig verdünnter Natronlauge eingedampft, darauf in heissem Wasser gelöst und mit gleichem Volum Aetzammoniak 12 Stunden stehen gelassen, endlich das ausgeschiedene phosphorsaure Lithion mit Ammoniak ausgewaschen.

Die Gasanalyse geschah nach Bunsen's Methode.

Das Resultat der Analyse ist nachstehendes:

Es enthalten in einem Pfund = 7680 Gran:

	Rakoczy.	Pandur.	Maxbrunnen.
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,2425	0,2028	Spur
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,1309	0,3439	0,5608
$\dot{Ca}\ddot{C}$	8,1482	7,3939	4,6258
$\dot{Ca}_3\dddot{P}$	0,0431	0,0401	0,0317
$\dddot{Si}$	0,0991	0,0315	0,0698
$\dot{Ca}\dddot{S}$	2,9904	2,3074	1,0607
NaCl	44,7133	42,3990	17,5252
$\dot{Mg}\dddot{S}$	4,5088	4,5908	1,8246
KCl	2,2034	1,8539	1,1405
MgCl	2,3331	1,6252	0,5116

	Rakoczy.	Pandur.	Maxbrunnen.
NaBr	0,0644	0,0544	Spur
$\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}$	0,0715	0,0271	0,6542
LiCl	0,1537	0,1290	0,0044
NH_3	0,0070	0,0295	0,0653

NaJ, $\dot{Na}\dddot{B}$, $\dot{Sr}\dddot{S}$, CaF, $\dddot{Al}\ddot{\dddot{P}}$, $\dot{Mn}\ddot{C}$, Arsen, organische Materie in Spuren fast in allen drei Brunnen.

Temperatur	10,7°	10,7°	9,2° C.
Spec. Gewicht	1,00734	1,00660	1,00341
Freie $\ddot{C}$ in 32 Cub.-Zoll (760 Mm.)	41,77 Cub.-Z.	48,17 Cub.-Z.	41,85 C.-Z.

Die im Wasser aufsteigenden Gase enthalten in 100 Raumtheilen:

$\ddot{C}$	96,1	98,1	85,6
O	—	—	1,0
N	3,9	1,9	13,4

VII.

Ueber die Beziehungen zwischen mehreren Reihen organischer Radikale.

Von

Dr. P. J. van Kerckhoff.

Durch die Untersuchungen von Frankland und Kolbe ist hinreichend bewiesen worden, dass die sauerstofffreien organischen Radikale im isolirten Zustande dargestellt werden können; und, wenn auch nach Gerhardt's Ansichten deren Aequivalent verdoppelt werden muss, so ändert diese Verdoppelung nichts an ihrer Existenz oder an ihrer procentischen Zusammensetzung. Es ist gleichfalls durch mehrere Chemiker, vorzüglich durch A. W. Hofmann und Wurtz ausser Zweifel gestellt worden, dass diese sauerstofffreien Radikale in den meisten Verbindungen die Stelle des Wasserstoffs einnehmen können und die daraus entstehenden Stoffe eine grosse Aehnlichkeit mit den ursprünglichen Wasserstoffverbindungen auf-

zuweisen haben. Bis in den letzten Jahren hat die Ausdehnung dieser Ansicht auf die sogenannten sauerstoffhaltigen Radikale von Seiten einiger Chemiker einen bedeutenden Widerspruch gefunden und wurde die Existenz solcher Radikale, nach dem Beispiele Berzelius', geradezu geleugnet. Die Umgestaltung aber, welche dieser Theil der Chemie in der neuesten Zeit erfahren, hat viele frühere Gegner der erwähnten Ansicht damit versöhnt und sie hat mehr und mehr die Zustimmung der Chemiker erlangt. Gleich wie die sauerstofffreien werden jetzt die sauerstoffhaltigen Radikale als Substitutionen des Wasserstoffs in andere Verbindungen eingeführt.

Die Entdeckung der isolirten sauerstoffhaltigen Radikale, der doppelten wasserfreien Säuren, die der Amide, Biamide und Triamide, alle diese glänzenden Bereicherungen, welche man grösstentheils Gerhardt verdankt, berechtigen uns zu der Annahme, dass sowohl den sauerstofffreien als den sauerstoffhaltigen Radikalen in den Formeln eine Stelle eingeräumt werden muss.

Wir sind der Meinung Kopp's zugethan, dass die auf solche Weise geschriebenen Formeln eine höhere Bedeutung haben, als blos die Zersetzungen anzugeben, wie Gerhardt es will, und dass sie, in Verbindung mit den physischen Eigenschaften, eine Vorstellung der wirklichen Constitution organischer Körper abgeben.

Gleichgültig, wie es sich mit diesen theoretischen Ansichten verhält, wenn wir Radikale annehmen und die Formeln in Uebereinstimmung damit schreiben, so finden wir zwischen manchen dieser Radikale bestimmte Verhältnisse hinsichtlich ihrer Eigenschaften, Zusammensetzung und Bildung.

Es ist meine Absicht, die Aufmerksamkeit auf diese gegenseitigen Beziehungen mehrerer Reihen homologer Radikale, sowohl sauerstofffreier als sauerstoffhaltiger, zu lenken. Dabei darf ich nicht verhehlen, dass ich oft nur auf Andeutungen zu fussen und bisweilen nur wenige Beispiele für meine Vermuthungen beizubringen habe. Man vergesse aber nicht, dass, wie gross die Zahl der in den letzteren Jahren entdeckten organischen Körper auch sei,

die Fortschritte der Wissenschaft eine Vermehrung von Natur- und Kunstprodukten versprechen, wodurch viele der jetzt bestehenden Lücken ausgefüllt werden könnten.

Ich halte es für nöthig, gleich anfangs zu bemerken, dass ich mich in diesem Aufsatze der Schreibweise Gerhardt's bediene, welcher, wie zu erwarten steht, bald eine mehr allgemeine Anerkennung zu Theil werden wird; ich habe jedoch die gewöhnlichen Aequivalente gebraucht.

Seit lange kennt man die homologe Reihe der sogenannten Alkoholradikale, deren allgemeine Formel C_nH_{n+1}; durch die neuere Darstellung einiger früher nur vermutheten Alkoholarten und deren Verbindungen ist diese zuerst lückenhafte Reihe sehr vervollständigt; sie steht in enger Beziehung zu der Reihe der Radikale $C_nH_{n-1}O_2$ der fetten Säuren, denn aus jedem Alkohol entsteht durch Verlust von 2 Aeq. H ein Aldehyd und durch weitere Aufnahme von 2 Aeq. O eine fette Säure. Diese letzteren werden durch stark oxydirende Substanzen in zweibasische Säuren übergeführt, welchen die Formel $C_nH_{n-2}O_8$ entspricht.

Die Aehnlichkeit, welche die Radikal-Reihe C_nH_{n-7} mit den gewöhnlichen Alkoholradikalen zeigt, ist Ursache gewesen, dass man die letztere Benennung auf sie ausgedehnt hat, wodurch leicht Verwirrung veranlasst werden könnte. Behält man diesen Namen für beide Reihen C_nH_{n+1} und C_nH_{n-7}, so sehe ich keinen Beweggrund, um ihn nicht auf die anderen Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-x} (x = eine ungerade Zahl) auszudehnen, insoweit nämlich deren Verbindungen $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-x}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ mit den eigentlichen Alkoholen Aehnlichkeit zeigen. Und wirklich hat man schon angefangen, dies zu thun, denn die Namen Zimmtalkohol und Acryl - Alkohol (besser Allyl - Alkohol) sind den Körpern $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ beigelegt worden. Man ist aber noch weiter gegangen, und hat z. B. den Körper

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Anis-Alkohol genannt, obgleich das in ihm enthaltene

Radikal Ohaltig ist. Die Eigenschaft dieses Körpers, zuerst 2 Aeq. H zu verlieren und nachher 2 Aeq. O zu gewinnen, so dass nach einander ein mit den Aldehyden und ein mit den einbasischen fetten Säuren übereinstimmender Körper gebildet wird, hat wohl hauptsächlich Veranlassung dazu gegeben. Man wird später genöthigt sein, entweder die Substanzen mit Ohaltigem Radikale aus der Classe der Alkohole herauszunehmen, oder mehrere, der Zusammensetzung nach bestimmte verschiedene Classen von Alkohol-Radikalen zu unterscheiden.

Es scheint mir, dass man die folgenden, zum Theil schon bekannten Sätze aufstellen darf, die wohl nicht zu viel Hypothetisches einschliessen.

1. Alle sauerstofffreien organischen Radikale enthalten eine ungerade Zahl Wasserstoff-Aequivalente.

Von den Kohlenwasserstoffen C_nH_n ist es erwiesen, dass sie nie als Substitution von Wasserstoff in Verbindungen auftreten und bei Einwirkung elektronegativer Körper wie Chlor geradezu in zwei Produkte zerlegt werden, deren eines HCl ist und das zweite ein Radikal C_nH_{n-1} oder ein substituirtes Radikal $\left(C_n\begin{Bmatrix}H_{n-2}\\Cl\end{Bmatrix}\right)$ $\left(C_n\begin{Bmatrix}H_{n-3}\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)$ u. s. w. enthält, z. B. $\begin{matrix}C_nH_{n-1}\\Cl\end{matrix}\Big\}$ oder $\begin{matrix}C_n\begin{Bmatrix}H_{n-2}\\Cl\end{Bmatrix}\\Cl\end{matrix}\Big\}$

Dass die beiden Produkte sich zusammen verbinden, spricht keineswegs gegen den obigen Satz. Gerhardt schreibt richtig $\begin{matrix}C_nH_{n-1}\\H\end{matrix}\Big\}$ und nicht C_nH_n, welche letztere Formel blos eine empirische ist. Es folgt hieraus, dass der Name Elayl im Sinne eines Radikals nicht zulässig ist.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{n+2} und C_nH_{n-6} sind eben so wenig fähig, als Substitution, d. h. als Radikale aufzutreten. Ihre Formeln sind deshalb zu schreiben $\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\H\end{matrix}\Big\}$ und $\begin{matrix}C_nH_{n-7}\\H\end{matrix}\Big\}$

Von den übrigen, in ihrem Verhalten weniger bekannten Kohlenwasserstoffen mit einer paaren Anzahl

H Aeq. weiss man gleichfalls, dass sie nie die Rolle eines Radikals annehmen, z. B. Terpenthinöl $C_{20}H_{16}$.

2. Es existiren mehrere Reihen homologer Ofreier Radikale, deren Zusammensetzung jedesmal durch 2 Aeq. H von einander verschieden ist. Die allgemeinen Formeln dieser Reihen sind demnach:

1. C_nH_{n+1}
2. C_nH_{n-1}
3. C_nH_{n-3}
4. C_nH_{n-5}
5. C_nH_{n-7}
6. C_nH_{n-9}
7. C_nH_{n-11}
8. C_nH_{n-13}

Man kann die vorhergehenden Reihen in Bezug auf die folgenden die höheren nennen; die folgenden dagegen die niedrigeren.

Was die Reihen 1. und 5. betrifft, so erfordern sie keine besondere Bemerkung, denn bei beiden ist die Zahl der Glieder beträchtlich genug, um jeden Zweifel über ihr Bestehen zu beseitigen.

Die Reihe 2. ist bis zur letzten Zeit nur bekannt gewesen durch ihre Wasserstoffverbindungen $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}\\H\end{matrix}\right\}$. Die Untersuchungen Berthelot's, Hofmann's, Wurtz's und Natanson's haben nachgewiesen, dass von dieser Reihe die Glieder C_4H_3 und C_6H_5 sehr grosse Aehnlichkeit mit denen der 1. Reihe zeigen und als substituirende Radikale auch in den Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ auftreten. Das Glied $C_{20}H_{19}$ ist wahrscheinlich das Radikal des Pfeffermünzöls $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O_2$, denn dieses bringt mit wasserfreier Phosphorsäure $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}$ hervor in derselben Art, als der Alkohol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ das Elayl (besser Vinylhydrür) $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}$ liefert. Ausserdem ist die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}\\Cl\end{matrix}\right\}$ bekannt.—

Dieser Reihe fallen auch die schwefelhaltigen Körper des Assafoetidaöls und der Einwirkung von Schwefel auf Oelsäure und auf Terpenthinöl anheim.

Von der 3. Reihe findet man das Glied $C_{18}H_5$ im Campholen $\left.\begin{matrix}C_{18}H_5\\H\end{matrix}\right\}$ und das Glied $C_{20}H_{17}$ im Borneol $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und im Menthen $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}$ Mit geringer Wahrscheinlichkeit wäre das hypothetische dreibasische Radikal $C_{10}H_7$ des Nicotins dazu gehörig.

Bei der 4. Reihe stösst man zuerst auf das Glied $C_{18}H_{13}$ als Radikal des Phorons $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{13}\\Cl\end{matrix}\right\}$. Das Phoron steht in derselben Beziehung zum Cumol $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$ wie der Alkohol zum Elayl, und wie das Terpenthinoxyd $C_{20}H_{16}O_2$ zum Thymylhydrür $C_{20}H_{14}$. Das Glied $C_{20}H_{15}$ wäre dann das Radikal des Terpenthinöls $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}\\H\end{matrix}\right\}$ und des Terpenthinoxyds $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Die 6. Reihe C_nH_{n-9} ist reicher an bekannten Gliedern. $C_{14}H_5$ erscheint als Radikal im Produkte der Zersetzung des Benzalkohols durch Hitze; $C_{16}H_7$ im Cinnamen $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7\\H\end{matrix}\right\}$; $C_{18}H_9$ im Zimmtalkohol $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2$; $C_{20}H_{11}$ im Anisöl, wenn dieses $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2$; endlich $C_{40}H_{31}$ im Colophen.

Bis jetzt scheinen noch keine Körper aufgefunden zu sein, deren Radikal zur 7. Reihe gehört; es fehlt also diese Reihe.

Zur 8. Reihe muss das Radikal $C_{20}H_7$ der Naphtalinverbindungen gebracht werden. Ihm nahe steht das hypothetische Radikal $C_{18}H_5$ des Chinolins $\left.\begin{matrix}C_{18}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

3. Jeder Reihe von O freien Radikalen entspricht eine Reihe von O haltigen. Diese unterscheiden sich von den ersteren durch einen Minusgehalt von 2 Aeq. H und einen Mehrgehalt von 2 Aeq. O, während die Zahl der C Aeq.

dieselbe bleibt. Unter einander unterscheiden sie sich demzufolge jedesmal durch 2 Aeq. H, und ihre Formeln sind:

1. $C_nH_{n-1}O_2$
2. $C_nH_{n-3}O_2$
3. $C_nH_{n-5}O_2$
4. $C_nH_{n-7}O_2$
5. $C_nH_{n-9}O_2$
6. $C_nH_{n-11}O_2$
7. $C_nH_{n-13}O_2$
8. $C_nH_{n-15}O_2$

Insoweit diese Radikale entschiedene Säuren bilden (und das ist bei den meisten der Fall), sind diese Säuren alle einbasisch. Dies steht in Einklang mit dem empirischen Gesetze von Gerhardt und Laurent, dass die organischen Verbindungen ohne Ausnahme eine paare Zahl H Aeq. enthalten. Keine einzige gut untersuchte Verbindung ist mit diesem Gesetze in Widerspruch gefunden worden.

Die Glieder der 1. Reihe (Radikale der fetten Säuren) sind so allgemein bekannt und so zahlreich, dass es überflüssig wäre, hierbei etwas zu bemerken. Was aber unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, das ist der genetische Zusammenhang der einzelnen Glieder mit denen der Reihe C_nH_{n+1}; er tritt überaus deutlich hervor, da aus jedem Alkohol $\left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ein Aldehyd $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ und eine Säure $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ dargestellt werden können. Wenn man bedenkt, wie viele der Alkohole und wie viele der fetten Säuren erst in den beiden letzten Decennien vollständig erkannt worden sind, so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass die weniger zahlreichen Beispiele von gleichem genetischen Zusammenhange bei den anderen Reihen durch spätere Untersuchungen eine Vermehrung erfahren werden.

Indessen fehlen sie bei den anderen Reihen bei weitem nicht ganz. Die zweite zahlreiche Reihe, $C_nH_{n-3}O_2$, die der Radikale der sogenannten Oelsäuren, liefert gleich den Be eis, indem eins der niedrigsten Glieder $C_6H_3O_2$

(das Acryl) sich genetisch auf C_6H_5 (das Allyl) bezieht. Nicht unwahrscheinlich lässt sich die Campholsäure

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

aus dem Pfeffermünzöl $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ herleiten.

Zwischen den beiden 3. Reihen C_nH_{n-3} und $C_nH_{n-5}O_2$ fällt die Beziehung ins Auge, wenn wir das Borneol $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ als einen Alkohol betrachten, dessen Aldehyd der Campher $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ wäre.

In der 4. Reihe treffen wir mehrere Körper an, deren Radikale nicht so entschieden negativ sind, als die der anderen Reihen: $C_{12}H_5O_2$ in dem Hydrochinon, $C_{14}H_7O_2$ im Saligenin, $C_{16}H_9O_2$ im Anisalkohol. Es könnte indessen sein, dass man hier substituirten Radikalen begegnete, z. B. $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}$ und $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_8\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}$. Genetische Beziehungen zwischen C_nH_{n-5} und $C_nH_{n-7}O_2$ sind noch nicht nachgewiesen.

Die 5. Reihe, in jeder Hinsicht die best-bekannte (wenn man die 1. ausnimmt), bietet mehrere Beispiele negativer Radikale, welche alle in genetischem Zusammenhang mit den Radikalen C_nH_{n-7} stehen.

Auch die 6. Reihe liefert ein solches Beispiel in $C_{18}H_7O_2$, da das Zimmtaldehyd $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$ und die Zimmtsäure $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ aus dem Zimmtalkohol $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2$ durch Oxydation sich bilden können. Ein gleiches Verhalten möchte zwischen Colophen $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{31}\\H\end{matrix}\right\}$ und den Colophonium-Harzen $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{29}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ anzunehmen sein.

Der 7. und der 8. dieser O haltigen Reihen fehlen bis jetzt bekannte Glieder; für die 7. der O freien Reihen bemerkten wir dies gleichfalls.

4. Die einbasischen Radikale mit 4 Aeq. O gehören zu mehreren Reihen, die sich von einander jedesmal durch

2 Aeq. H unterscheiden. Bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse ist nur in der 4. dieser Reihen:

1. $C_nH_{n-3}O_4$
2. $C_nH_{n-5}O_4$
3. $C_nH_{n-7}O_4$
4. $C_nH_{n-9}O_4$
5. $C_nH_{n-11}O_4$
6. $C_nH_{n-13}O_4$
7. $C_nH_{n-15}O_4$
8. $C_nH_{n-17}O_4$

ein genetischer Zusammenhang mit der 4. der 2-O haltigen Radikale zu erblicken. Das Salicyl-Aldehyd $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}$ und die Salicylsäure können aus Saligenin $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ gebildet werden, und eben so das Anisyl-Aldehyd $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\H\end{matrix}\right\}$ und die Anissäure $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ aus dem Anisalkohol $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Wenn bei den anderen Reihen eine gleiche Bildung beobachtet werden könnte, so würde sich daraus ergeben, dass die 4-O haltigen Radikale auf die nämliche Art aus den 2-O haltigen entstehen, wie die letzteren aus den O freien, d. h. durch Verlust von 2 Aeq. H und Aufnahme von 2 Aeq. O. Es wäre aber zu gewagt, bei den jetzigen Verhältnissen diesen Satz aufzustellen. Jede Anschauungsweise über die Zusammensetzung oder das Entstehen chemischer Körper muss sich auf die feste Grundlage der Thatsachen stützen, und blos dann, wenn mehrere Umsetzungen derselben Art bekannt sind, darf nach Analogie auf andere geschlossen werden.

5. Die Reihe der zweibasischen Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ in ihrem Verhalten zu der Reihe der einbasischen $C_nH_nO_4$, aus denen sie durch Oxydation entstehen, hat schon lange die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Ihre Radikale stehen in einem bestimmten genetischen Zusammenhang zu ein-

ander. Neuerlich hat A. W. Hofmann*) eine ähnliche Beziehung zwischen den einbasischen Säuren C_nH_{n-8} und der Insolinsäure $C_{18}H_8O_8$ und der Phtalsäure $C_{16}H_6O_8$ (welche den zweibasischen Radikalen $C_nH_{n-12}O_4$ angehören) hervorgehoben. Ein gleiches steht zu erwarten zwischen der Campholsäure $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ und der Camphersäure $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$, so wie zwischen dem Hydrochinon und der Chinonsäure. Es scheint mir deshalb die Hypothese allerdings gerechtfertigt, dass es mehrere Reihen homologer zweibasischer Radikale giebt, die parallel mit den schon erwähnten Reihen einbasischer Radikale verlaufen, d. h.: bei denen jede Reihe sich von der vorhergehenden durch 2 Aeq. H weniger unterscheidet.

6. Die Frage, ob ein ähnliches Verhältniss zwischen den zweibasischen Radikalen mit einem grösseren O gehalt und den einbasischen Radikalen mit einem O gehalt über 2 Aeq. stattfindet, muss zur Zeit noch unerledigt bleiben.

Es mögen jetzt einige Beispiele folgen von Uebergängen eines Radikals in ein anderes, welches einer andern Reihe angehört. Diese Beispiele sind, wie von selbst einleuchtend, nicht den Radikalen selbst, sondern ihren Verbindungen entlehnt. Vielleicht lassen sich hieraus durch Analogie Andeutungen ableiten zur Darstellung von neuen Körpern.

A. Höhere O freie Reihen
in niedere O freie Reihen.

C_nH_{n+1} in C_nH_{n-1}. Die Alkohole $\left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ liefern durch Schwefelsäure, wasserfreie Phosphorsäure oder Chlorzink die Kohlenwasserstoffe $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}\\H\end{matrix}\right\}$

C_nH_{n-3} in C_nH_{n-5}. Borneocampher $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ mit Phosphorsäure-Anhydrid giebt $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}\\H\end{matrix}\right\}$

*) Dies. Journ. LXVII, 279.

C_nH_{n-5} in C_nH_{n-7}. Das Phoron $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{13}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ giebt durch wasserfreie Phosphorsäure Cumol $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$

C_nH_{n-7} in C_nH_{n-9}. Toluenyl- (Benz-) Alkohol $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\} O_2$ geht durch Phosphorsäure-Anhydrid in $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\H\end{matrix}\right\}$ über.

B. Niedere Ofreie Reihen
in höhere Ofreie Reihen.

C_nH_{n-1} in C_nH_{n+1}. Aus Elayl $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}$ entsteht nach Berthelot durch Schwefelsäure Alkohol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

C_nH_{n-1} in $C_{n-2}H_{n-1}$ (Reihe C_nH_{n+1}). Durch Glühhitze bildet sich aus Elayl $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}$ Sumpfgas $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$

C. Ofreie Reihen
in Ohaltige Reihen.

C_nH_{n+1} in $C_nH_{n-1}O_2$. Die eigentlichen Alkohole $\left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\H\end{matrix}\right\} O_2$ oxydiren sich zu Aldehyden $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ und Säuren $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

C_nH_{n+1} in $C_{n+2}H_{n+1}O_2$ (Reihe $C_nH_{n-1}O_2$). Die Cyanüre der Alkohol-Radikale liefern durch Kalihydrat höhere Glieder der fetten Säuren, z. B. $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}$ giebt $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

C_nH_{n-1} in $C_nH_{n-3}O_2$. Aus Allyl-Alkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\} O_2$ entsteht durch Oxydation Acroleïn $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$ und Acrylsäure $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

C_nH_{n-1} in $C_{n+2}H_{n-1}O_2$ (Reihe $C_nH_{n-3}O_2$). Die Cyanverbindungen $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}\\C_2N\end{matrix}\right\}$ geben wahrscheinlich durch Kalihydrat die höheren Säuren $\left.\begin{matrix}C_{n+2}H_{n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

C_nH_{n-3} in C_nH_{n-5}. Borneol $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O_2$ geht in Campher $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ über.

C_nH_{n-7} in $C_nH_{n-9}O_2$. Toluenyl-Alkohol $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oxydirt sich zu Benzoësäure $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

C_nH_{n-7} in $C_{n+2}H_{n-7}O_2$ (Reihe $C_nH_{n-9}O_2$). Cyantoluenyl $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_2N\end{matrix}\right\}$ giebt durch Kalilauge Toluylsäure $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

C_nH_{n-9} in $C_nH_{n-11}O_2$. Zimmtalkohol $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2$ wird zu Zimmtaldehyd $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$ und zu Zimmtsäure $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

D. O haltige Reihen

in O freie Reihen.

$C_nH_{n-1}O_2$ in $C_{n-2}H_{n-1}$ (Reihe C_nH_{n+1}). Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ mit Natronkalk erhitzt giebt Sumpfgas $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$

$C_nH_{n-9}O_2$ in C_nH_{n-7}. Aus Benzoylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$ kann durch weingeistiges Kali Benzalkohol (Toluenylalkohol) $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$ dargestellt werden. Eben so aus Cuminaldehyd $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Cuminalkohol $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

$C_nH_{n-9}O_2$ in $C_{n-2}H_{n-9}$ (Reihe C_nH_{n-7}). Bittermandelöl $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$ wird durch Glühen in Phenylhydrür (Benzol) $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}$ übergeführt.

$C_nH_{n-11}O_2$ in $C_{n-2}H_{n-11}$ (Reihe C_nH_{n-9}). Zimmtaldehyd $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$ und Zimmtsäure $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ geben in der Hitze oder mit Baryt destillirt das Cinnamen $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7\\H\end{matrix}\right\}$

$C_nH_{n-1}O_2$ in C_nH_{n-3}. Das Rutylaldehyd $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ bringt mit Chlorzink einen Kohlenwasserstoff hervor, wahrscheinlich $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}$

$C_nH_{n-5}O_2$ in C_nH_{n-7}. Durch wasserfreie Phosphorsäure oder geschmolzenes Chlorzink wird aus Campher $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Thymylhydrür $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$ gebildet.

E. 2-O haltige Reihen

in höhere 2-O haltige Reihen.

$C_nH_{n-3}O_2$ in $C_nH_{n-1}O_2$. Durch Kali z. B. entstehen aus Acrylsäure $\left.\begin{matrix}C_6H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und Ameisensäure $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

$C_nH_{n-5}O_2$ in $C_nH_{n-3}O_2$. Dämpfe von Campher $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}$ durch ein glühendes Rohr getrieben, geben Campholsäure $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

F. 4-O haltige Reihen

in höhere 4-O haltige Reihen.

$C_nH_{n-13}O_4$ in $C_nH_{n-11}O_4$. Durch Kalihydrat geht das Cumarin $\left.\begin{matrix}C_{18}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}$ in Cumarsäure $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ über.

G. 4-Ohaltige Reihen
in 2-Ohaltige Reihen.

$C_nH_{n-9}O_4$ in $C_nH_{n-7}O_2$. Anisaldehyd $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\H\end{matrix}\right\}$ geht durch weingeistiges Kali in Anisalkohol $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ über.

H. 2-Ohaltige Reihen
in zweibasische 4-Ohaltige Reihen.

$C_nH_{n-1}O_2$ in $C_nH_{n-4}O_4$. Durch Oxydation liefern die fetten Säuren $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ die Bernsteinsäure-Reihe $\left.\begin{matrix}C_nH_{n-4}O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$.

$C_nH_{n-3}O_2$ in $C_nH_{n-6}O_4$. Wahrscheinlich geht die Campholsäure $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{17}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ durch Salpetersäure in Camphersäure $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ über.

$C_nH_{n-9}O_2$ in $C_nH_{n-12}O_4$. Die Insolinsäure $\left.\begin{matrix}C_{18}H_6O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ ist aus der Cuminsäure $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$ hervorgebracht worden.

Zur Uebersicht stelle ich die Reihen der Ofreien, der 2- und 4-Ohaltigen einbasischen und der 4-Ohaltigen zweibasischen Radikale zusammen. Die darin aufgenommenen Glieder machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit, und einige derselben bedürfen vielmehr einer Berichtigung.

C_nH_{n+1}		$C_nH_{n-1}O_2$		$C_nH_{n-3}O_4$		$C_nH_{n-4}O_4$	
C_2H_3	Methyl	C_2HO_2	Formyl				
C_4H_5	Aethyl	$C_4H_3O_2$	Acetyl			C_4O_4	Oxalyl
C_6H_7	Trityl	$C_6H_5O_2$	Propyl				
C_8H_9	Tetryl	$C_8H_7O_2$	Butyryl			$C_8H_4O_4$	Succinyl
$C_{10}H_{11}$	Amyl	$C_{10}H_9O_2$	Valyl			$C_{10}H_6O_4$	Pyrotartryl
$C_{12}H_{13}$	Hexyl	$C_{12}H_{11}O_2$	Caproyl			$C_{12}H_8O_4$	Adipyl
$C_{14}H_{15}$	Heptyl	$C_{14}H_{13}O_2$	Oenanthyl			$C_{14}H_{10}O_4$	Pimelyl
$C_{16}H_{17}$	Octyl	$C_{16}N_{15}O_2$	Capryl			$C_{16}H_{12}O_4$	Suberyl
$C_{18}H_{19}$	Nonyl?	$C_{18}H_{17}O_2$	Pelargyl				
		$C_{20}H_{19}O_2$	Rutyl			$C_{20}H_{16}O_4$	Sebacyl
		$C_{24}H_{23}O_2$	Lauryl				
		$C_{26}H_{25}O_2$	Cocinyl				
		$C_{28}H_{27}O_2$	Myristyl				
$C_{32}H_{33}$	Cetyl	$C_{32}H_{31}O_2$	Palmityl				
		$C_{34}H_{33}O_2$	Margaryl				
		$C_{36}H_{35}O_2$	Stearyl	$C_{36}H_{33}O_4$	Ricinolyl		
		$C_{40}H_{39}O_2$	Arachyl				
$C_{54}H_{55}$	Ceryl	$C_{54}H_{53}O_2$	Cerotyl				
$C_{60}H_{61}$	Myricyl	$C_{60}H_{59}O_2$	Melissyl				
C_nH_{n-1}		$C_nH_{n-3}O_2$		$C_nH_{n-5}O_4$		$C_nH_{n-6}O_4$	
C_4H_3	Vinyl						
C_6H_5	Allyl	$C_6H_3O_2$	Acryl				

C_nH_{n-1}	$C_nH_{n-3}O_2$	$C_nH_{n-5}O_4$	$C_nH_{n-6}O_4$
C_8H_7 Odmyl			$C_8H_2O_4$ Fumaryl
$C_{10}H_9$ Terbulyl	$C_{10}H_7O_2$ Angelyl		$C_{10}H_4O_4$ Itaconyl
$C_{12}H_{11}$ Ferulyl	$C_{12}H_9O_2$ Pyroterebyl		
			$C_{14}H_8O_4$
$C_{20}H_{19}$	$C_{20}H_{17}O_2$ Campholyl		$C_{20}H_{14}O_4$ Camphoryl
	$C_{30}H_{27}O_2$ Moringyl		
	$C_{32}H_{29}O_2$ Physetyl		
	$C_{36}H_{33}O_2$ Olyl		
	$C_{38}H_{35}O_2$ Döglyl		
	$C_{44}H_{41}O_2$ Erucyl		
C_nH_{n-3}	**$C_nH_{n-5}O_2$**	**$C_nH_{n-7}O_4$**	**$C_nH_{n-8}O_4$**
$C_{10}H_7$		$C_{10}H_3O_4$ Pyromucyl	
		$C_{14}H_7O_4$ Gayacyl	
$C_{18}H_{15}$			
$C_{20}H_{17}$	$C_{20}H_{15}O_2$		
C_nH_{n-5}	**$C_nH_{n-7}O_2$**	**$C_nH_{n-9}O^4$**	**$C_nH_{n-10}O_4$**
	$C_{12}H_5O_2$	$C_{12}H_3O_4$	$C_{12}H_2O_4$ Quinoyl
	$C_{14}H_7O_2$	$C_{14}H_5O_4$ Salicyl	
	$C_{16}H_9O_2$	$C_{16}H_7O_4$ Anisyl	
$C_{18}H_{13}$			
$C_{20}H_{15}$			
	$C_{24}H_{17}O_2$	$C_{24}H_{15}O_4$	

C_nH_{n-7}		$C_nH_{n-9}O_2$		$C_nH_{n-11}O_4$		$C_nH_{n-12}O_4$	
$C_{12}H_5$	Phenyl						
$C_{14}H_7$	Toluenyl	$C_{14}H_5O_2$	Benzoyl				
$C_{16}H_9$	Xylenyl	$C_{16}H_7O_2$	Toluyl			$C_{16}H_4O_4$	Phtalyl
$C_{18}H_{11}$	Cumenyl			$C_{18}H_7O_4$	Coumyl	$C_{18}H_6O_4$	Insolyl
$C_{20}H_{13}$	Thymyl	$C_{20}H_{11}O_2$	Cumyl				
C_nH_{n-9}		$C_nH_{n-11}O_2$		$C_nH_{n-13}O_4$			
$C_{14}H_5$		$C_{14}H_3O_2$					
$C_{16}H_7$							
$C_{18}H_9$		$C_{16}H_7O_2$	Cinnamyl	$C_{18}H_5O_4$	Coumaryl		
$C_{20}H_{11}$				$C_{20}H_7O_4$			
$C_{40}H_{31}$		$C_{40}H_{29}O_2$		$C_{40}H_{27}O_4$			

VIII.
Ueber die gegenseitige Einwirkung von Oxalsäure und Zucker.

Von

Dr. P. J. van Kerckhoff.

Die durch die Versuche Berthelot's angedeutete Analogie der Zuckerarten mit dem Glycerin machte es nicht unwahrscheinlich, dass die Oxalsäure durch Einwirkung von Zucker in der Wärme eine ähnliche Spaltung erfahren würde, wie durch Glycerin, nämlich eine Trennung seiner Bestandtheile in Kohlensäure und Ameisensäure. Der angestellte Versuch entsprach dieser Erwartung nur theilweise, aber führte zu einer neuen humusähnlichen Substanz von bestimmter Zusammensetzung, die sich durch blossen Wasserverlust aus dem Zucker bildet. Die Mittheilung des darauf Bezüglichen kann vielleicht als ein kleiner Beitrag zur Kenntniss der Humusstoffe gelten.

Es wurden ungefähr gleiche Theile einer concentrirten wässrigen Auflösung von Hutzucker und gewöhnlicher krystallisirter Oxalsäure in eine Retorte gebracht und auf dem Wasserbade erwärmt. Der mit einem Gasentwickelungsrohre versehene Apparat liess nur wenig Gasblasen entweichen, von welchen, obgleich sie Kalkwasser trübten, es unsicher war, ob sie Kohlensäure enthielten; im Halse der Retorte war nämlich eine weisse krystallinische Substanz bemerkbar, die sich zum Theil in den condensirten Wasserdämpfen auflöste und stark sauer reagirte. Der Inhalt der Retorte färbt sich indessen schwärzlich und nach einiger Zeit ganz schwarz. Im beschriebenen Apparat bis zur ungefähren Trockne verdunstet, wurde der Rückstand mit destillirtem Wasser ausgezogen, bis die Waschwässer, welche anfangs stärker, nachher nur schwach gelblich gefärbt waren, keine Reaction auf Oxalsäure ergaben. Es blieb eine dunkel braunschwarze pulverige Masse zurück, welche in Wasser, Alkohol und Aether

beinahe ganz unlöslich war. Selbst von kochendem kaustischen Kali wurde sie nur wenig angegriffen; dieses färbte sich beinahe nicht und setzte nach Zufügung von Säuren nur Spuren eines Niederschlages ab. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte gar nicht auf diese Substanz, bei Erhitzung nur schwach mit Hervorbringung von schwefliger Säure. Durch Salpetersäure wurde sie mit Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst.

Die Untersuchung dieses schwarzen Körpers ergab weiter, dass er nicht ganz frei war von Asche; diese lässt sich leicht aus der gebrauchten Oxalsäure (eine kalkhaltige) herleiten.

0,3214 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, hinterliessen eine Asche, welche, da sie sich als Kalk ergab, als schwefelsaurer Kalk bestimmt wurde zu 0,0107 Grm. Also 1,37 p. C. Asche.

Die Elementar - Analyse ergab für 0,5842 Grm. bei 140° getrockneter Substanz:

1,3240 Kohlensäure und
0,2366 Wasser.

Es sind deshalb, nach Abzug der Asche, in 100 Th. enthalten:

61,81 Kohlenstoff,
4,50 Wasserstoff.

Zur Wiederholung des Versuchs nahm ich gleiche Gewichtstheile (20 Grm.) reine Oxalsäure und Kandiszucker, befeuchtete sie mit Wasser und brachte sie in die auf die beschriebene Weise eingerichtete Retorte. Bei Erwärmung auf dem Wasserbade (es wurde nie über 100° C. erhitzt) entstand zuerst eine klare ungefärbte Lösung, bald aber fing diese an sich braun zu färben und wurde nachher dunkel braunschwarz. Während dieser Farbenänderung entwickelten sich nur wenig Gasblasen, ungefähr 50 bis 60 in $1^1/_2$ Stunden. Als die Erwärmung aufhörte, wurde die Masse fest. Nach Zusatz einer neuen Menge Wasser fuhr der Inhalt fort, zeitweise Gasblasen zu liefern; inzwischen zeigte sich dann und wann ein Zurücksteigen des Wassers im Entwicklungsrohr. Diese Er-

scheinung ist wohl grösstentheils den Temperaturänderungen der ziemlich grossen und nur theilweise gefüllten Retorte zuzuschreiben.

Die bei dieser zweimaligen Erhitzung erhaltenen Destillate reagirten stark sauer und enthielten eine nicht unbeträchtliche Menge Oxalsäure, ausserdem aber eine kleine Quantität Ameisensäure; die Anwesenheit beider wurde mit Sicherheit nachgewiescn.

Die Eigenschaft der Oxalsäure, mit Wasserdämpfen unterhalb 100° C. zu sublimiren, wird in den meisten chemischen Lehrbüchern nicht erwähnt. Darum habe ich noch einen speciellen Versuch angestellt, der wirklich ergeben hat, dass eine Auflösung von Oxalsäure in destillirtem Wasser, in einer Retorte auf dem Wasserbade (also unterhalb 100° C.) erhitzt, Dämpfe dieser Säure mit überdestilliren lässt. Da der Inhalt der Retorte nicht ins Kochen kam, war jedem Uebersprützen ganz vorgebeugt.

Der zu einem Brei erstarrte Inhalt der Retorte wurde mit heissem Wasser ausgezogen, auf ein Filter gebracht und abgewaschen, bis jede Reaction auf Oxalsäure verschwunden war.

Es hinterblieb eine braunschwarze Masse, welche im Ganzen die nämlichen Reactionen zeigte, als die der ersten Bereitung; sie war von jeder Spur Zucker ganz frei, enthielt keine Asche und reagirte neutral.

Es wurden erhalten aus 0,5014 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet:

1,1387 Kohlensäure und
0,2007 Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen:

61,93 Kohlenstoff und
4,45 Wasserstoff.

Bei dem Auswaschen dieser Substanz zeigte sich derselbe Umstand, den man bei einigen Humusstoffen beobachtet, nämlich dass in dem Maasse, als die Oxalsäure fortgewaschen wurde, das Waschwasser sich färbte und etwas trübe wurde.

Die ersten Waschwässer enthielten nicht blos Oxalsäure, sondern auch Traubenzucker oder Fruchtzucker, wie

die Trommer'sche Probe deutlich zu erkennen giebt. Mit Oxalsäure giebt die letztere keine Reaction.

Alle Waschwässer der analysirten Substanz wurden jetzt zusammen in einer offenen Schale zur Trockne gebracht. Dabei setzte sich aufs Neue ein braunschwarzer Körper ab, der jedoch in seinen Eigenschaften nicht ganz mehr mit dem vorigen übereinstimmte; er war auflöslicher in Wasser und Kalilauge und machte bald das Waschwasser trübe. Auch die Zusammensetzung war eine andere, so dass man hier deutlich mit einem weiteren Zersetzungsprodukte zu thun hatte.

0,4419 Grm., bei 140° getrocknet, lieferten:

1,0209 Kohlenstoff und
0,1799 Wasser.

Er enthielt demzufolge:

63,05 p. C. Kohlenstoff,
4,52 „ Wasserstoff.

Bei gleichem Wasserstoffgehalte ist die Menge des Sauerstoffs bedeutend vermindert, die des Kohlenstoffs erhöht worden; die Zusammensetzung weicht also ab von einem Kohlenhydrate.

Wenn die von dem letzteren Körper abgelaufenen Waschwässer, welche noch freie Oxalsäure und Zucker enthielten, eingeengt und zur Trockne verdunstet waren, blieb nach dem Vermischen mit Wasser eine schwarze Substanz zurück, welche sich aber allmählich ganz in Wasser auflöste und sich dadurch schon wieder von den vorhergehenden unterschied. Ich habe sie nicht weiter untersucht.

Die erstere, durch Einwirkung von Oxalsäure auf Zucker entstandene Substanz, bei beiden Bereitungen dieselbe, stimmt in der Zusammensetzung nahe mit der Formel

$$C_{24}H_{10}O_{10},$$

welche erheischt:

61,54 Kohlenstoff,
4,27 Wasserstoff,
34,19 Sauerstoff.

Sie gehört zu den beinahe unlöslichen Humuskörpern und liefert ein schlagendes Beispiel der Dehydratation des

Zuckers, während im Anfange keine anderen Produkte bemerkbar sind, als geringe Mengen Ameisensäure und Kohlensäure, welche beide im vorliegenden Falle als Produkte der Oxalsäure, und nicht des Zuckers zu betrachten sind.

In seinen Eigenschaften steht dieser Humuskörper am nächsten dem durch Einwirkung starker Mineralsäuren auf Zucker erhaltenen Humin Mulder's. Berechnet man die von diesem Chemiker mitgetheilte Formel $C_{40}H_{15}O_{15}$ nach den jetzt gebräuchlichen Aequivalenten und zu 24 Aeq. C, dann bietet sein Humin ebenfalls ein Kohlenhydrat,

$$C_{24}H_9O_9,$$

dessen procentische Zusammensetzung aber von derjenigen des von mir gefundenen Körpers bedeutend abweicht; die letzterwähnte Formel verlangt:

64 p. C. C,
4 „ H,
32 „ O.

Ich weiss diese Abweichung nicht zu erklären.

Aus dem Mitgetheilten lässt sich folgern, dass bei gegenseitiger Einwirkung von Zucker und Oxalsäure beide eine Zersetzung, obgleich eine sehr verschiedene, erleiden, die erstere eine Spaltung in Humin und Wasser, die zweite in Kohlensäure und Ameisensäure, und dass die Zersetzung des Zuckers die der Oxalsäure bei weitem übertrifft.

IX.

Ueber die Aetherbildung.

Von

Alvaro Reynoso.

(Compt. rend. t. XLII. 1856. (No. 15.) pag. 686 und *(No. 22.) pag. 1070.)*

Wirkung des Quecksilberoxyds auf Jodäthyl.

1) Wenn man Quecksilberoxyd und Jodäthyl zusammen in eine Röhre einschmilzt und diese während 4 Stunden

bis 260° erhitzt, so tritt eine sehr energische Reaction ein. Man bemerkt, wie sich die Masse an den Wänden der Röhre unter Schwärzung zersetzt und sich in einer sehr beweglichen Flüssigkeit Kugeln von metallischem Quecksilber ausscheiden. Beim Oeffnen der Röhre findet unter Explosion eine ungeheure Gasentwicklung statt. Aus diesem Grunde war es mir auch unmöglich, den Vorgang bei dieser Reaction festzustellen, ich habe nur gefunden, dass ein Theil des Jods frei geworden war.

2) Wird Quecksilberoxyd mit Jodäthyl, in einer Röhre, eingeschmolzen, 6 Stunden hindurch auf 100° erhitzt, so geht das Quecksilber in Jodür über und beim Oeffnen der Röhre findet man, dass sich gebildet hat 1) eine kleine Menge ölbildendes Gas, 2) Aether, 3) eine Spur Essigäther, 4) ein Ueberschuss an unzersetztem Jodäthyl und 5) dass ein wenig Quecksilberjodür in dem Aether gelöst ist.

3) Ich setzte während 17 Monaten eine Röhre, welche Jodäthyl und Quecksilberoxyd enthielt, in einem Fenster den Sonnenstrahlen aus. Schon nach einigen Tagen zeigte sich eine Reaction durch die Bildung von Quecksilberjodür. Dieses vermehrte sich täglich und setzte sich an den Wänden der Röhre in schönen Krystallen ab. Beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich eine grosse Menge Gas und es fand sich, dass die Flüssigkeit aus einer bedeutenden Menge Essigäther und sehr wenig Aether bestand. Es ist gewiss, dass die Entstehung des Essigäther eine secundäre ist und dass das Quecksilberoxyd zu Anfang des Versuches das Jodäthyl in gewöhnlichen Aether verwandelt. Der Essigäther entsteht durch eine Oxydation des gewöhnlichen Aethers auf Kosten des Sauerstoffs vom Quecksilberoxyde. Die geringe Menge des Sauerstoffs in der eingeschlossenen Luft ist hierbei nicht in Betracht zu ziehen. Dabei muss ein niedrigeres Oxyd oder metallisches Quecksilber entstehen, wahrscheinlich wird Quecksilber frei, welches auf das noch unzersetzte Jodäthyl reagirt, wobei, wie Frankland gezeigt hat, sich Jodquecksilber und ein Gasgemisch aus Aethyl, Aethylhydrür und ölbildendem Gas bildet.

Fügt man dieser Entstehungsweise des Aethers noch die durch die Wirkung des Wassers (Frankland) und des Silberoxyds (Wurtz) hinzu, so darf man hoffen, dass die Bildung auch mit andern Oxyden gelingen werde.

Es ist wahrscheinlich, dass andere Oxyde auf gleiche Weise auf das Chlor- und Bromäthyl wirken.

Wirkung der schwefelsauren Salze auf Alkohol. Ich brachte in einer Glasröhre Alkohol mit den schwefelsauren Verbindungen von Magnesia, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Zink und Kupfer zusammen. Die zugeschmolzene Röhre wurde in einem Flintenlauf im Oelbade auf 240° erhitzt. Alle diese Verbindungen ätherificirten den Alkohol, während nur die Nickel- und die Kupferverbindung sich zersetzte. Das schwefelsaure Nickeloxyd wurde in ein basisches Salz verwandelt, die Kupferverbindung theilweise zu Metall reducirt. Nur in dem Falle der Anwendung von Kupfervitriol bemerkte man beim Oeffnen der Röhre eine bedeutende Gasentwicklung. Die unzersetzten Sulphate haben nach dem Versuche noch alle ihre chemischen Eigenschaften, sie lösen sich vollkommen in Wasser. Zu diesen Versuchen wurden die krystallisirten Verbindungen genommen. Sie verlieren durch vereinigte Wirkung der Wärme und des Alkohols ihr Krystallwasser und bleiben in diesem wasserfreien Zustande lange ungelöst in Wasser.

Jodüre und Bromüre. Jod- und Bromcadmium giebt beim Erhitzen mit Alkohol auf 240° Aether. Es zersetzt sich dabei nicht, auch entwickelt sich beim Oeffnen der Röhre kein Gas. Bromquecksilber wurde mit Alkohol auf 240° erhitzt, es schwärzte sich die Masse stark, beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich sehr viel Gas, der Alkohol war ätherificirt und das Bromür zersetzt.

Chlorüre und chlorwasserstoffsaure Salze. Die Chlorüre von Kobalt, Cadmium und Mangan geben beim Erhitzen mit Alkohol auf 240° Aether, verändern sich dabei nicht und geben keine Gasentwicklung. Das Manganchlorür bildet die grösste Menge Aether. Nickelchlorür verwandelt sich beim Erhitzen mit Alkohol auf 240° in unlösliches Subchlorür, während sich Aether bildet und eine geringe

Gasentwicklung stattfindet. Zinnchlorür wurde mit Alkohol auf 240° erhitzt, der flüssige Inhalt der Röhre trennte sich nach dem Versuche in 2 gut abgegrenzte Schichten; die obere war klar, die untere milchigt. Beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich Gas und es fand sich eine grosse Quantität Aether.

Eisenchlorür giebt bei 240° mit Alkohol eine sehr scharfe Wirkung. Die Flüssigkeit in der Röhre theilt sich in zwei deutliche Schichten, wovon die obere, sehr bedeutende, aus reinem Aether besteht. Beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich nur wenig Gas.

Kupferchlorür ätherificirt bei 240° ebenfalls den Alkohol.

Quecksilberchlorid zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkohol auf 240° oder 200°, die Masse schwärzt sich stark, man beobachtet starke Gasentwicklung und die Bildung von Aether.

Chlorwasserstoffsaures Morphin oder *Cinchonin* schwärzen sich beim Erhitzen mit Alkohol auf 200°. Es entwickelt sich beim Oeffnen der Röhre kein Gas und die Flüssigkeit enthält nur Spuren von Aether. Der ätherische Geruch ist bei dem Cinchonin hervortretender, als bei dem Morphin.

Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol. Wird wässrige Chlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Alkohol gemengt und das Gemenge in einer zugeschmolzenen Röhre auf 240, 200, 180, 160°, ja selbst nur auf 100° erhitzt, so erhält man bei diesen Temperaturen immer Aether, gemischt mit Chlorwasserstoff-Aether.

Wirkung des Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffäthers auf Alkohol. Diese Aether in geringen Mengen zu einem grossen Ueberschuss von Alkohol gesetzt, ätherificiren letzteren vollständig, ohne dass alles Brom- oder Jodäthyl verschwindet.

Ein Theil zersetzt sich, der andere Theil findet sich unverändert wieder. Die Mengen des erhaltenen Aethers sind sehr beträchtlich.

Schwefelsaure Thonerde. Reine krystallisirte schwefelsaure Thonerde wurde in einem zugeschmolzenen Rohre mit Alkohol während 8 Stunden auf 200° erhitzt. Der Alkohol

war vollständig ätherificirt, dabei war die schwefelsaure Thonerde bis auf eine kleine Menge, welche in basisch-schwefelsaure Thonerde übergegangen war, in schönen Krystallen unverändert zurückgeblieben.

Alaune. Kali-, Ammoniak-, Eisen- und Chrom-Alaun ätherificiren den Alkohol bei 200° vollständig.

Schwefelsaures Uranoxyd. Wird dasselbe bis 240° mit Alkohol erhitzt, so bildet es eine bedeutende Menge Aether, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Schwefelsaures Eisenoxyd. Auch dieses verwandelt den Alkohol bei 240° in Aether, zersetzt sich jedoch dabei und giebt eine grosse Menge Gase.

Aetherification durch mit Wasser verdünnte Schwefelsäure. Wasser, welches mit 10, 5 oder $3^1/_2$ p. C. Schwefelsäure versetzt ist, bildet aus Alkohol bei 200° eine mehr oder weniger beträchtliche Menge Aether. Enthält das Wasser nur 2 und 1 p. C. Säure, so giebt es bei 200° eine bedeutende Menge Aether.

X.

Notizen.

1) *Ueber die künstliche Darstellung des Hornsilbers auf nassem Wege und über verschiedene Epigenien durch Reduction von natürlichen Oxyden und Metallsalzen.*

In Anschluss an die früher mitgetheilten Arbeiten über die Bildung verschiedener Mineralien auf nassem Wege*) giebt F. Kuhlmann (*Compt. rend. t. XLII,* 1855. (*No.* 8.) *pag.* 374) weitere Mittheilungen über die künstliche Darstellung krystallisirter Verbindungen und beschreibt zunächst die des Silberhornerzes. Zu dessen Darstellung füllt man einen Ballon vollständig mit Lösung von salpe-

*) Dies. Journ. LXVII, p. 193.

tersaurem Silberoxyd an, verstopft seine Mündung mit einem porösen Körper, z. B. mit Asbest, Bimstein, Platinschwamm, Wolle etc. und stellt dann den Ballon umgekehrt in ein Gefäss, welches Salzsäure enthält, ohne jedoch Luft zutreten zu lassen, so dass der poröse Körper auf der einen Seite von der Silberlösung, auf der andern von der Salzsäure getränkt ist. Bald gelangen die beiden Flüssigkeiten durch den Pfropfen in unmittelbare Berührung, und es schlägt sich auf der nach oben gekehrten Seite desselben eine Schicht von Chlorsilber nieder, welche die fernere Reaction sehr verlangsamt. Nach einiger Zeit wächst das Chlorsilber baumartig in der Silberlösung empor. Es ist anfangs von weisser Farbe, wird aber am Lichte braun-violett, ist halbdurchsichtig und hat muschligen, glasigen Bruch.

Diese künstliche Bildung eines glasigen Körpers auf nassem Wege ist nicht ohne Interesse für die Geologie und verbreitet gewiss Licht über die Entstehung einer grossen Anzahl von Mineralien, welche ihren Eigenschaften nach geschmolzen zu sein scheinen.

Der Verf. glaubt, dass das metallische Silber, welches sich häufig im natürlichen Chlorsilber vorfindet, durch theilweise Reduction des Chlorsilbers entstanden ist und dass diese Bildung alle Eigenschaften einer Epigenie besitzt. Es ist bekannt, wie leicht das Chlorsilber sein Chlor an Wasserstoff im Entstehungsmomente abgiebt.

Versuche, eine Erklärung des gleichzeitigen Vorhandenseins des metallischen und des Chlorsilbers in denselben Mineralien zu finden, führten den Verf. wieder zu seiner frühern Ansicht über verschiedene Beispiele analoger Reductionen, welche derselbe in einer frühern Abhandlung*) ausgesprochen hat.

Seit jener Zeit hat der Verf. eine auffallende Erscheinung von Epigenie durch, wenn auch nur theilweise, Reduction eines Metalloxyds beobachtet. Lässt man Ammoniakgas bei 300° über krystallisirten Braunstein streichen,

*) Dies. Journ. XLI, 289.

so erhält man Manganoxydul in Pseudomorphosen nach Braunstein.

Auf gleiche Weise werden aus allen Salzen des Bleies und des Kupfers durch freien Wasserstoff die Metalle mehr oder weniger porös und in der Krystallform des zu ihrer Darstellung angewandten Salzes abgeschieden. Kupferoxydul, kohlensaures oder phosphorsaures Kupferoxyd, kohlensaures Bleioxyd, künstliches Bleioxychlorür gehen in Contact mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in krystallinisches Metall über. Bei allen diesen Reductionen genügt es, wenn der zu reducirende Körper in irgend einem Punkte mit dem Zink und der Schwefelsäure in Berührung ist. Es wird allmählich die ganze krystallinische Masse reducirt.

Endlich untersuchte der Verf. hauptsächlich noch die Reduction der metallischen Mineralien durch die Verbindungen des Wasserstoffs mit den Metalloiden, wie z. B. durch Schwefelwasserstoff. Es gelang ihm schon in der Kälte durch blosse Berührung manche Oxyde oder Salze durch den Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle umzuwandeln. Er hat Krystalle von Kupferoxydul oder kohlensaurem Kupferoxyd, solche von natürlichem kohlensauren Bleioxyd, von geschmolzenem Bleioxychlorür dadurch in Schwefelmetalle von der Form der angewandten Substanz umgewandelt, dass er Schwefelwasserstoff über die in einer Röhre ausgebreiteten Körper streichen liess. Das erhaltene Schwefelblei hatte das charakteristische Ansehen des Bleiglanzes.

---

2) *Ueber die Oxyde und Säuren des Mangans.*

P. Thenard giebt (*Compt. rend. t. XLII.* 1856. (*No.* 8.) *p.* 382) einen Auszug aus einer grössern Arbeit über die Manganverbindungen.

Die Umwandlung der mangansauren Salze in ihren Auflösungen in Uebermangansäure ist immer durch freies Manganüberoxyd bedingt, welches sich unter den verschiedensten Bedingungen in sehr kleiner Menge in der

Flüssigkeit bilden kann. Andere pulverförmige sehr hoch oxydirte Körper wirken eben so wie Manganüberoxyd, wenn auch in geringerem Grade. Auch das Sonnenlicht wirkt sehr kräftig auf solche Lösungen.

Die Umwandlung des mangansauren Kalis in übermangansaures Salz bei Gegenwart einer Lösung von Kali kann unter 5 verschiedenen Bedingungen vor sich gehen.

1) Unter dem Einflusse der organischen Körper, welche das Kali gewöhnlich enthält und welche wie reducirende Körper wirken.

2) Durch Erhitzen der concentrirten Lösung über 130°, wobei sich 1 Aeq. Sauerstoff entwickelt.

3) Unter dem Einfluss des Mangansuperoxyds, das wie ein desoxydirender Körper wirkt und sich dadurch in Mangansäure umwandelt, welche dann Kalisalz bildet.

4) Durch Mangansuperoxyd, welches sich unvollständig und bisweilen gar nicht oxydirt, wenn es in dichtem Zustande angewendet wird, doch durch seine blosse Gegenwart die Abscheidung von 1 Aequiv. Sauerstoff bedingt. Diese und die unter 3 angegebene Wirkung treten häufig neben einander auf.

5) Durch den Einfluss und die blosse Gegenwart hoch oxydirter Körper, dann jedoch weniger energisch.

Das übermangansaure Kali zersetzt sich durch fortgesetztes Erhitzen auf 240° in mangansaures Kali, Manganüberoxyd und freien Sauerstoff.

$$Mn_2O_7, KO = MnO_3KO + MnO_2 + O_2.$$

Der Rückstand entwickelt beim Mischen mit Wasser in der Kälte so stark Sauerstoff, wie ein durch Säuren zersetztes Carbonat seine Kohlensäure. Das Mangansuperoxyd ist eins der stärksten Absorptionsmittel, nach Art der Kohle, jedoch absorbirt es nur sehr elektronegative Körper.

Die wasserfreie Uebermangansäure ist ein dunkel olivengrüner Körper, von einem an gewisse Chlorverbindungen und Ozon erinnernden Geruche. Sie ist sehr unbeständig, detonirt zwischen +30 und 40°, wobei sie in Manganüberoxyd und Sauerstoff zerfällt. Sie zersetzt sich in der Kälte mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Mangan-

oxyd. Mithin gehört die Uebermangansäure zu der Classe von Körpern, deren Repräsentant das Wasserstoffsuperoxyd ist.

Bei Darstellung der Uebermangansäure ist wegen dieser leichten Zersetzbarkeit die grösste Vorsicht anzuwenden.

---

3) *Ueber die Krystallformen einiger chemischer Verbindungen.*

Von Marignac.

(Compt. rend. t. XLII. 1856. (No. 6.) p. 288.)

In einer ausführlicheren Arbeit*) habe ich die Krystallformen von 48 verschiedenen chemischen Verbindungen bestimmt, aus welcher ich im Auszug mehrere Thatsachen von allgemeinerem Interesse hiermit geben will.

Meine Analysen des schwefelsauren Nickeloxyds führen mich zur Ansicht, dass die bisher angenommene Meinung, nach welcher die geraden rhombischen Prismen und die Quadratoktaëder des Nickelvitriols aus demselben Hydrat gebildet und ein Beispiel von Dimorphismus sein sollen, irrig ist. Denn es enthalten die ersteren 7 Aeq. Wasser, die zweiten nur 6 Aeq. Ich bemerke, dass die Analysen Mitscherlich's mehr für meine Ansicht sprechen, als für die allgemein angenommene.

Dennoch zeigt dieses Salz einen Fall von Dimorphismus. Bei einer etwas höheren Temperatur, als die ist, bei welcher sich die oktaëdrischen Krystalle bilden, erhält man schiefe rhombische Prismen, welche ebenfalls 6 Aeq. Wasser enthalten. Diese Krystalle werden an gewöhnlicher Luft schon nach einigen Stunden undurchsichtig, ohne jedoch dabei ihr Gewicht zu verändern.

Die Sulphate von Magnesia, Kobalt und Zink krystallisiren ebenfalls mit 6 Aeq. Wasser in schiefen rhombischen Prismen isomorph mit denen des schwefelsauren Nickel-

---

*) *Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques par C. Marignac. Genève 1855. In 4. 90 S. 3 Kupfertafeln.*

oxyds. Mitscherlich hat bereits diese zweite Form schon angegeben.

Ferner beschreibe ich zwei neutrale kohlensaure Verbindungen der Magnesia, die eine mit 3, die andere mit 4 Aeq. Wasser. Sie bilden sich mit der Zeit in sehr schönen Krystallen in einer Lösung der kohlensauren Magnesia in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser. Ich habe sie von Hrn. Morin, Pharmaceut in Genf, erhalten. Wenn man sie mit den durch Brooke beschriebenen Krystallen zusammenstellt, so ergiebt sich, dass die kohlensaure Magnesia bestimmte und durch ihre Krystallform vollkommen charakterisirte Verbindungen mit 3, 4 und 5 Aeq. Wasser bildet*).

Vergleicht man die Krystallform des chlorsauren Silberoxyds mit der des chlorsauren Natrons, so findet man eine neue Stütze für die Ansicht, dass Isomorphismus zwischen Formen stattfinden kann, welche zwei verschiedenen Systemen angehören. Es ist bekannt, dass die Salze des Natrons und die des Silbers im Allgemeinen isomorph sind. Das chlorsaure Natron aber krystallisirt in Würfeln, während das chlorsaure Silberoxyd in quadratischen Prismen krystallisirt, die durch ein Quadratoktaëder so zugespitzt sind, dass ein Dodekaëder entsteht, dessen Winkel sehr wenig von denen des Rhomben - Dodekaëders im kubischen System differiren.

Die Ueberchlorsäure bildet mehrere Salze mit Bleioxyd, von welchen ich aber nur ein zweibasisches in messbaren Krystallen erhielt; es hat die Zusammensetzung:

$$2PbO, ClO_7 + 2aq.$$

Dieses Salz ist sehr löslich, aber nicht zerfliesslich. Es krystallisirt in 2 nicht von einander ableitbaren Formen, obwohl beide dem System des schiefen rhombischen Prismas angehören. Seine verdünnte Lösung zersetzt sich in Berührung mit der Kohlensäure der Luft und geht in neutrales Salz über. Seine concentrirte Lösung dagegen löst beim Kochen noch kohlensaures Bleioxyd auf und

*) Von welchen die erstern von Berzelius, die letztere von Fritzsche entdeckt worden sind. Anm. d. Red.

giebt dann Krystalle eines noch basischeren Salzes, welches sich schnell in Berührung mit der Luft und mit Wasser zersetzt.

Aus meinen Messungen der Sulphate und Chlorüre des Lanthans und Didyms scheint mir hervorzugehen, dass die von Schabus beschriebenen Formen der Chlorüre dieser Metalle eigentlich ihren Sulphaten zukommen.

Das Studium des zweifach-oxalsauren Kalis schien es mir nöthig zu machen, die Analyse desselben zu wiederholen. Aeltere Analysen ergeben dafür 2 Aeq. Krystallwasser. Rammelsberg hat in seiner krystallographischen Chemie dem Salz die Formel gegeben:

$$2(KO, HO, C_4O_6) + Aq.$$

Mehrere Versuche führten mich zur Formel:

$$KO, HO, C_4O_6,$$

wonach es kein Krystallwasser enthält. Rammelsberg giebt zwar seine Form als ein gerades rhombisches Prisma an, während ich ein schiefes Prisma fand. Jedoch zeigte die Vergleichung der Winkel, dass wir dieselben Krystalle beobachtet haben, nur glaube ich, hat Rammelsberg gerade die Winkel nicht gemessen, welche das schiefe Prisma unzweifelhaft machen.

Endlich erwähne ich noch nachträglich zu meiner Abhandlung einen Fall von Isomorphismus, wie den bei dem Chlorat des Silbers und Natrons besprochenen. Man hält allgemein das jodsaure Kali und jodsaure Ammoniak für isomorph, ihre Krystallform für die kubische. Ich habe gefunden, dass das jodsaure Kali zwar kubisch, das jodsaure Ammoniak dagegen in quadratischen Prismen krystallisirt. Die Verticalaxe verhält sich zur Horizontalaxe wie **1,0135 : 1**; ein Verhältniss, welches zwar der Gleichheit so nahe kommt, dass nur die Anordnung der secundären Flächen beweisen kann, dass die Form prismatisch, und nicht kubisch ist.

4) *Ueber die Abwesenheit der Hippursäure im Harn der Pferde.*

Hinsichtlich der Quantität der Hippursäure im Harn der Pferde sind sehr verschiedene Angaben vorhanden. So fand Boussingault im Kilogrm. Pferdeharn 4,7 Grm. hippursaures Kali, v. Bibra 12,60 Grm. Hippursäure. Roussin hat daher eine Reihe von Versuchen unternommen, deren Resultate in folgender Tabelle niedergelegt sind (*Compt. rend. t. XLII*, 1856. (No. 13.) p. 583).

Der Harnstoff wurde als getrockneter salpetersaurer Harnstoff gewogen.

		Hippursäure in 1 Liter.	Salpeters. Harnstoff in 1 Liter.
		Grm.	Grm.
1.	Omnibuspferde	7,8	Nicht bestimmt
2.	Spahipferde in Thätigkeit	10,0	18
3.	Arabische Hengste (vollkommen unthätig)	0,0	32
4.	„ „ „ „	0,0	35
5.	„ „ „ „	0,0	33
6.	„ „ „ „	0,0	34
7.	Spahipferde in Thätigkeit	5,0	21
8.	Arabisches Pferd (durch eine lange Tour ermüdet)	13,0	12
9.	„ „ (durch eine sehr lange Tour ermüdet)	14,0	15

NB. Die als arabische Pferde bezeichneten sind Hengste.
Die als Hengste bezeichneten sind Beschäler.

Hieraus ergeben sich leicht folgende Schlüsse. Die ermüdeten Pferde produciren viel Hippursäure im Vergleich zu der gebildeten Menge des Harnstoffs. Gut genährte und ruhende Pferde produciren nur mehr oder weniger Hippursäure, dagegen viel Harnstoff. Die Durchsichtigkeit des Urins kann als Andeutung dienen. Ist der Urin klar und lässt wenig kohlensauren Kalk fallen, so enthält er viel Harnstoff und nur sehr wenig Hippursäure, trüber und molkiger Pferdeharn enthält allemal beträchtliche Mengen Hippursäure.

Der Harnstoff scheint daher durch die Respiration und Muskelthätigkeit in Hippursäure umgebildet zu werden, während er bei ruhigem Verhalten des Thieres nicht weiter transformirt wird.

(Die Beobachtungen des Verf. stehen mit bekannten Angaben anderer Forscher in directem Widerspruch. D. Red.)

5) *Ueber die Eigenschaften, welche Rothweine durch Zusatz kleiner Mengen von Alaun erhalten.*

J. L. Lassaigne (*Compt. rend. t. XLII*, 1856. (No. 8.) pag. 410) hat bei Gelegenheit der Untersuchung angeblich mit Alaun verfälschter Rothweine vergleichende Versuche mit ächtem Weine gemacht und dabei Folgendes erhalten.

Wird zu Rothwein eine kleine Menge irgend eines Thonerdesalzes gesetzt, so wird dieses je nach der Temperatur mehr oder weniger schnell zersetzt und es entsteht ein stark gefärbter Niederschlag, der aus Thonerde und einem Theile des Farbstoffs des Weines gebildet ist. Der Niederschlag ist ein Lack von hortensia- oder violettrother Farbe.

Wird ein mit sehr wenig Alaun versetzter Wein während einiger Minuten gekocht, so trübt er sich nach und nach, es bilden sich Flocken, die sich beim Erkalten als vollständig unlöslicher, gefärbter Lack an den Gefässwänden absetzen.

Dieser Niederschlag kann leicht durch Decantiren oder Filtriren getrennt werden, er zeigt alle Eigenschaften, die der Farbstoff des Weines selbst besitzt. Beim Glühen hinterlässt er reine Thonerde.

Reiner Rothwein trübt sich selbst bei längerem Kochen nicht, und wenn in einzelnen Fällen dennoch ein Niederschlag entsteht, so besitzt dieser nicht die angegebenen Eigenschaften.

Directe Versuche zeigten, dass durch einfaches Sieden von Wein darin $^1/_{1000}$ bis $^2/_{1000}$ gelöster Kali- oder Ammoniakalaun, ja selbst noch $^1/_{3000}$ dieser Substanz entdeckt werden kann. Selbst eine noch kleinere Menge könnte in dem verdächtigen Weine aufgefunden werden, wenn man denselben durch Abdampfen concentrirte.

XI.
Ueber die Zersetzung des Salpeters durch Kohle.

Von

Aug. Vogel, jun.

(Im Auszuge a. d. Abhandl. d. k. bayr. Akad. d. Wissensch.)

Wenn ein Gemisch von Kohle und Salpeter einer Temperatur ausgesetzt wird, welche die des schmelzenden letzteren Bestandtheils nur um wenige Grade übersteigt, so oxydirt sich die Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure schon ohne Feuererscheinung vollständig zu Kohlensäure. Bei gesteigerter Temperatur geht dieser Process mit Feuererscheinung und je nach der grösseren oder geringeren Menge der angewendeten Kohle mit heftigerer oder schwächerer Detonation von Statten. Der Rückstand besteht entweder aus kohlensaurem oder salpetrigsaurem Kali oder einem Gemische von beiden, wobei die gasförmigen Produkte der Hauptsache nach nur Kohlensäure sind. Die Zersetzung geht nämlich nach folgenden Formeln vor sich:

$$\left.\begin{matrix} KO,NO_5 \\ C \end{matrix}\right\} = \overbrace{KO,NO_3}^{\text{Rückstand.}} + \overbrace{CO_2}^{\text{Gas.}}$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} 2(KO,NO_5) \\ 5C \end{matrix}\right\} = 2(KO,CO_2) + 3CO_2 + 2N.$$

In diesem letzteren Falle geht die Zersetzung mit besonders heftiger Detonation von Statten. Das zurückbleibende kohlensaure Kali enthält Spuren von salpetrigsaurem Kali. —

Im ersterwähnten Fall, welcher speciell Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist, bleibt nach vollständig erfolgter Oxydation des Kohlenstoffs ein leichtflüssiger Rückstand von schwach gelblich grüner Farbe, der im Wesentlichen aus salpetrigsaurem Kali besteht, verun-

reinigt durch geringe Mengen von kohlensaurem Kali oder nach Umständen auch durch Salpeter.

So bequem es nun auch für die Darstellung salpetrigsaurer Salze wäre, wenn sich auf diesem Wege ein vollständig reines Kalisalz darstellen liesse, so war dies doch bisher nicht möglich, indem eine, obwohl unbedeutende, Menge von Kohlensäure sich nach dieser Methode nicht wohl vermeiden zu lassen scheint. Die Beimengung von kohlensaurem Kali ist jedoch zum Theil von einer Zersetzung bedingt, die unabhängig von den oben gegebenen Formeln vor sich geht, da sie mit einer gewissen untergeordneten Menge von Stickoxyd in dem gebildeten Gase in Relation steht. Als ich nämlich, um die Natur der entwickelten gasförmigen Produkte zu untersuchen, eine Probe des nach der obigen Formel zusammengesetzten Gemenges aus Salpeter und Kohle (nämlich 101,2 : 6) im Kohlensäurestrom erhitzte und das über Quecksilber aufgefangene Gas nachher von Kohlensäure absorbiren liess, lieferten 0,214 Grm. des Gemisches einen Rückstand von 5,2 C. C. eines Gases, das an der Luft sich gelb färbte und sich nicht entzünden oder verpuffen liess. Dasselbe bestand demnach nur aus Stickoxydgas. Namentlich war aber auch durch diesen Versuch die Abwesenheit des Kohlenoxydes in dem erhaltenen Gase dargethan, auf die ich sogleich noch zurückkommen werde.

Die eben genannte Einmischung von Stickoxyd in dem erhaltenen Gasgemenge geht, wie oben bemerkt, Hand in Hand mit dem verunreinigenden Gehalte an kohlensaurem Kali im Rückstande. Der Zusammenhang zwischen beiden ergiebt sich leicht aus der Formel:

$$\left.\begin{matrix} 2KO, NO_5 \\ 3C \end{matrix}\right\} = 2KO, CO_2 + 1CO_2 + 2NO_2.$$

Durch das völlige Zerfallen der Salpetersäure in der Art, dass die Produkte nicht mehr fähig sind, das gleichzeitig von der Säure befreite Alkali zu neutralisiren, tritt mit dieser freien Basis die ebenfalls neu entstandene Kohlensäure in Verbindung. Nach der obigen Angabe waren 5,2 C. C. Stickoxydgas erhalten worden, wobei vorläufig

eine Beimengung von Stickgas unentschieden gelassen wurde. Diese 5,2 C. C. entsprechen einem Gewicht = 0,007 Grm.

In dem Rückstande wurde die Kohlensäure als kohlensaurer Kalk gefällt. Aus der Formel ergiebt sich, dass 2 Aequivalente des entwickelten Stickoxydgases auch 2 Aequivalenten kohlensauren Kalkes im Rückstande entsprechen. Man hätte demnach eine der 7 Milligrm. Stickoxydgas im Aequivalentenverhältniss entsprechende Menge des Kalkniederschlages erhalten müssen. Nämlich 50 : 30 = x : 7

$$CaO, CO_2 = 0{,}012 \text{ Grm.}$$

Der Versuch ergab aber statt

$$0{,}012 - 0{,}017.$$

Dieses Mehrgewicht deutet offenbar darauf hin, dass jene 5,2 C. C. als Rückstand von der Absorption des Kali gebliebenen Gases nicht reines Stickoxydgas waren, sondern dass demselben noch eine kleine Menge Stickgas mechanisch beigemengt war, herrührend von einer partiellen Zersetzung der Probe nach dem Schema

$$\left.\begin{matrix} 2KO, NO_5 \\ 5C \end{matrix}\right\} = 2KO, CO_2 + 3CO_2 + 2N.$$

Wäre jener Gasrückstand reines Stickgas gewesen, so hätten 21 Milligrm. kohlensauren Kalkes aus dem Rückstande erhalten werden müssen.

Der Kürze wegen sind nur die Werthe der mittlern von 3 verschiedenen Beobachtungen hier angeführt worden, deren Abweichen aber zeigte, dass jene Bildung von Stickoxyd- und Stickgas nur von zufälligen äusseren Verhältnissen, von der Temperatur und nicht vollkommen zu erreichender Mischung abhänge, und daher nicht constant ist. In den beiden Versuchen wurden nämlich folgende Werthe gefunden:

Gemenge:	Von Kali nicht absorbirtes: $m(NO_2) + n(N)$
0,214	4,8 C. C.
0,214	8,0 C. C.

In beiden Rückständen fand sich mehr kohlensaures Kali, als dem entwickelten, nicht vom Kali absorbirten

Gase entsprochen hätte, wenn es reines Stickoxydgas gewesen wäre; so namentlich im letzteren Versuche.

Da auf diese Weise ein Theil des Kohlenstoffs im Gemenge dazu verwendet wird, die Zerlegung des Salpeters in andere Verbindungen, als das salpetrigsaure Kali zu bewirken, so wird bei dem angegebenen Verhältniss

$$1KO,NO_5 : 1C$$

ein Theil Salpeter ganz unzerlegt bleiben müssen, der sich denn auch in der That durch die Löslichkeit von Blattgold in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten wässrigen Solution des Rückstandes kund gab. Indem der Kohlenstoff in die Zusammensetzung des den Rückstand verunreinigenden kohlensauren Kalis eingeht und sich dabei in der Art an dem Zersetzungsprocess betheiligt, dass Stickgas und Stickoxydgas entwickelt werden, so geht diese Zersetzung nach den Formeln vor sich:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix} 2KO,NO_5 \\ 5C \end{matrix}\right\} = 2KO,CO_2 + 3CO_2 + 2N,$$

wo also Stickgas neben Kohlensäure als gasförmiges Produkt auftritt und:

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix} 2KO,NO_5 \\ 3C \end{matrix}\right\} = 2KO,CO_2 + CO_2 + 2NO_2,$$

wonach sich im Gase ausser Kohlensäure noch Stickoxyd findet.

In der Formel I. hätten die 5 Aeq. Kohlenstoff nach dem Schema:

$$\left.\begin{matrix} KO,NO_5 \\ C \end{matrix}\right\} = KO,NO_3 + CO_2$$

auch 5 Aequiv. Salpeter zersetzen müssen; sie zersetzen aber nur 2 Aequiv.; es bleiben daher die übrigen 3, ebenfalls für sie berechneten, unzersetzt. Gleichzeitig aber resultirten aus dieser Zersetzung 2 Aequiv. kohlensaures Kali im Rückstande. Nach diesem Schema kann man also von der gefundenen Menge kohlensauren Kalis auf den Gehalt an unzersetztem Salpeter gelangen.

Eben so für die Formel II., wo auf 2 Aeq. kohlensauren Kalis im Rückstande 1 Aeq. unzersetzten salpetersauren Kalis kommt.

Hieraus erklärt sich, warum in allen Versuchen der nach dem Process bleibende Rückstand von salpetrigsaurem Kali dem Gewichte nach grösser gefunden wurde, als er berechnet war. Der zur Bildung des kohlensauren Kalis verwendete Theil des Salpeters zersetzte sich nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix}5KO,NO_5\\5C\end{matrix}\right\} = 3KO,NO_5 + \begin{matrix}2KO,NO_5\\5C\end{matrix}$$

Anstatt also 5 Aeq. salpetrigsauren Kalis zu bekommen, ergaben sich 3 Aeq. unzersetzten Salpeters und 2 Aeq. kohlensaures Kali, welches folgenden Einfluss auf das absolute Gewicht der Beobachtungsprobe äusserte:

Die berechneten 5 Aeq. = 425
Statt dessen gefunden: 3 Aeq. = 303 } = 441
und 2 Aeq. KO,CO_2 = 138 }
Also auf je 2 Aeq. KO,CO_2 = 138

eine Gewichtszunahme von 441
— 425
Zunahme = 16

So ergaben sich z. B. bei einem Versuche aus 214 Milligrm. des Gemisches 101 : 6 nicht wie berechnet auf KO,NO_3 = 170, sondern 175 Milligrm. In demselben fanden sich 4,8 Milligrm. kohlensaures Kali, während nach der obigen Rechnung 5,6 Milligrm. zu erwarten waren; ähnliche Resultate lieferte eine Reihe weiterer specieller Versuche.

Hier ist nun aber zu bemerken, dass die Anwesenheit von Stickoxyd im entwickelten Gase wieder eine Gewichts-Abnahme im Rückstande bedingen würde, herrührend von dem Process nach dem Schema:

$$2KO,NO_5 + 3C$$

und man erhält in diesem Falle

statt der berechneten 3 Aeq. KO,NO_3 = 255
2 Aeq. KO,CO_2 = 138 } = 239
1 Aeq. TO,NO_5 = 101 }

dies bedingt auf die 138 KO,CO_2 im Rückstande einen Verlust = 255
— 239
16

Wäre also das von der Kalilauge nicht absorbirte Gas gerade zur Hälfte aus Stickoxyd zusammengesetzt gewesen, so hätte sich die Zunahme mit der Abnahme gerade corrigiren müssen. Da sich erstere aber im Verhältniss zur gefundenen Menge an kohlensaurem Kali im Rückstande durch den Versuch sehr constant fand, so berechtigt dies wohl zu der Voraussetzung, dass das Gasgemenge nur einem unbedeutenden Theil nach aus Stickoxyd bestehe, dagegen Stickgas im grossen Uebergewicht enthalte.

Ich kehre nun zu der oben schon bewiesenen Abwesenheit des Kohlenoxydgases in den gasförmigen Produkten des Zersetzungsprocesses zurück. Durch directe Versuche hatte ich mich überzeugt, dass Kohlenoxydgas beim Durchleiten durch schmelzenden und weit über jene Temperatur erhitzten Salpeter, bei welcher damit gemengte Kohle vollständig oxydirt, sich durchaus nicht verändert. Demnach hätte man vermuthen können, dass auch bei gegenseitiger Einwirkung des Salpeters und der Kohle sich zunächst Kohlenoxyd bilden könne.

Aber bei der niedrigen Temperatur, mit welcher der Zersetzungsprocess von Statten geht, verbindet sich der Sauerstoff mit der Kohle nicht in dem Verhältniss von Aequivalent zu Aequivalent. Auf dieselben Resultate führte auch die Untersuchung der gasförmigen Produkte der Schiesspulverexplosion. Indem zu dem Ende in einem entsprechend construirten Apparat Schiesspulver portionenweise im Kohlensäurestrome in einem schwach rothglühenden Uförmig gebogenen Rohre zur Explosion gelangte, fand ich, dass das dabei entwickelte Gas nicht nur beim Jagdpulver vollkommen frei von Kohlenoxyd war, sondern dass selbst bei einem nach der Formel des Sprengpulvers, welches doch offenbar auf die Entwicklung dieses Gases berechnet zu sein scheint*), hergestellten schwefelfreien Pulvers in dem Gasgemenge kein Kohlenoxydgas nachgewiesen werden konnte.

*) Knapp's Technologie. Bd. I, pag. 305.

Aehnlich mit der theoretischen Formel für das Sprengpulver

$$KO\,NO_5 + 6C + S = N + KS + 6CO$$

wurde ein inniges Gemisch bereitet aus weissgeglühtem Kienruss und reinem Salpeter in dem Verhältniss von 4 Aeq. zu 1 Aeq. Das gekörnte Gemisch detonirte nach der oben angegebenen Weise in kleinen Portionen. Nach der Zersetzung des Sprengpulvers war der Vorgang nach folgendem Schema zu erwarten:

$$\left.\begin{matrix} KO\,NO_5 \\ 4C \end{matrix}\right\} = KO\,CO_2 + 3CO + N.$$

Dieser Vermuthung widersprach der Versuch indess aufs entschiedenste.

Es wurde nur Kohlensäure und Stickgas entwickelt.

Diese Versuche widersprechen früheren Beobachtungen*), welche die Explosionsprodukte grösserer Mengen von Schiesspulver zum Gegenstande hatten. Aus den von mir unter den einschränkenden Bedingungen der Detonation vorgenommenen Versuchen mit möglichst kleinen Portionen in einem schwach rothglühenden Rohre ergaben sich bei öfteren Wiederholungen stets constante Resultate.

Auch in einem anderen bei dieser Gelegenheit untersuchten Processe, nämlich der Wechselwirkung zwischen Salpeter und oxalsaurem Kali in derselben Temperatur, wobei das Kohlenoxydgas im status nascens mit dem schmelzenden Salpeter in Berührung tritt, oxydirt sich dasselbe sogleich wieder zu Kohlensäure, oder vielleicht richtiger, vereinigt sich der Sauerstoff erst mit $^1/_2$ Aeq. Kohlenstoff. Der Vorgang verläuft nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{matrix} 2KO, C_2O_3 = 2KO, CO_2 + 2CO \\ + KO, NO_5 \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} 2KO, CO_2 + 2CO_2 \\ + KO, NO_3. \end{matrix}$$

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass sich nach der mitgetheilten Methode aus einem Gemisch von Salpeter und Kohle kein ganz chemisch reines salpetrigsaures Kali darstellen lässt und ich beschränke mich darauf, die Verhältnisse aufzufinden, unter welchen die das Präparat

*) Knapp's Technologie a. a. O.

stets begleitenden Verunreinigungen auf ihr Minimum zurückgeführt werden können. Meine Versuche nach dieser Richtung führten zu dem entschiedenen Resultate, dass nächst den Beziehungsweisen Quantitäten von Salpeter und Kohle vor Allem eine zu bedeutende Temperaturerhöhung das Auftreten der Verunreinigungen in grösserer Menge zu veranlassen im Stande ist. Die nachfolgenden procentischen Angaben werden dies auf das Unzweifelhafteste darthun.

A.

Zu wiederholten Versuchen wurde die Operation der Zersetzung des Salpeters durch Kohle in dem Verhältniss von **101** : **6** bei einer Temperatur vorgenommen, die den Schmelzpunkt des Salpeters nur um ein ganz Geringes überstieg. Obgleich nicht die geringste Feuererscheinung stattgefunden hatte, ergab der Rückstand dennoch einen nicht unbedeutenden Gehalt an kohlensaurem Kali.

In drei verschiedenen Versuchen zeigte sich der Rückstand folgendermassen zusammengesetzt:

No. 1.			Berechnet nach S. 73.
Kohlensaures Kali	9,5	p. C.	9,5
Salpetersaures Kali	20,8	„	25,3
Salpetrigsaures Kali	69,7	„	65,2
No. 2.			
Kohlensaures Kali	8,3	„	8,3
Salpetersaures Kali	18,3	„	20,4
Salpetrigsaures Kali	83,4	„	71,3
No. 3.			
Kohlensaures Kali	13,2	„	13,2
Salpetersaures Kali	28,9	„	28,0
Salpetrigsaures Kali	57,9	„	58,8

In No. 3. war die Gasentbindung schon mit ziemlicher Energie vor sich gegangen, weshalb hier auch sogleich ein bedeutend gesteigerter Gehalt an kohlensaurem Kali wahrgenommen wird. In No. 1. und 2. war die Temperatur so niedrig gehalten worden, dass überhaupt eben nur noch die Oxydation des Kohlenstoffs vor sich gehen konnte und daher sehr langsam geschah, so dass in diesen

beiden Versuchen der Gehalt an kohlensaurem Kali für die gegebenen Umstände wohl auf sein Minimum reducirt sein dürfte.

Der analytischen Methode, nach welcher die drei Kalisalze des Rückstandes mit möglichster Genauigkeit quantitativ bestimmt werden konnten, musste natürlich zur Erzielung zuverlässiger Resultate die umfassendste Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Was die Bestimmung des salpetrigsauren Kalis anbelangt, so geschah dieselbe auf direktem Wege nach Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurem Kali durch Oxydation mittelst Salpetersäure. Kennt man die Menge des Gemisches von salpetrigsaurem, salpetersaurem und kohlensaurem Kali, so ergaben sich hiebei aus der Zunahme die relativen Mengen des salpetersauren und salpetrigsauren Kalis, indem auf je 16 Zunahme des Gemisches aus Salpeter und salpetrigsaurem Kali in demselben 1 Aeq. = 85 salpetrigsaures Kali kommen, natürlich nach Abzug der Differenz zwischen kohlensaurem und salpetersaurem Kali, bezogen auf die gefundene Menge KO,CO_2, welches erstere ja auch in Salpeter verwandelt wird.

Das Wiederoxydiren des salpetrigsauren Kalis durch Salpetersäure, eine in ihrer Ausführung nicht ganz einfache Operation, kann begreiflicherweise auch umgangen werden, wenn man sicher ist, während der Reduktion keinen Verlust am Gemenge erlitten zu haben, da man für diesen Fall ja schon im Voraus weiss, wie viel Salpeter derselbe nach der Behandlung mit Salpetersäure geben wird und man nach dem Abzuge der $101 - 69 = 32$ für jedes Aequivalent kohlensauren Kalis aus der so zu sagen theoretischen Zunahme den Gehalt an den beiden fraglichen Salzen im Rückstande nach der Reduktion bestimmen kann.

Es folgt hier beispielsweise diese Rechnung mit den wirklich gefundenen Zahlen eines der angeführten Versuche, um deren Resultate mit der nach der Formel berechneten Zusammensetzung vergleichen zu können, wonach auf 2 Aequiv. kohlensauren Kalis im Rückstande 3 Aequiv.

unzersetzten Salpeters kommen und die sich in den obigen Angaben vorangestellt finden.

In dem Versuche No. 1. wurden folgende Werthe erhalten:

Gemisch 101 : 6	428
Rückstand	348
Kohlensaurer Kalk = 24 berechnet auf kohlensaures Kali	33

d. h. am Procentgehalte von kohlensaurem Kali im Rückstande = 9,5.

Die 348 Milligrm. Rückstand wurden mit Salpetersäure behandelt; sie lieferten eingedampft und zum ruhigen Schmelzen erhitzt 404 salpetersaures Kali. Ein Theil der Zunahme kommt auf Kosten der durch Salpetersäure ersetzten Kohlensäure, der Rest rührt her von der Oxydation des salpetrigsauren Kalis zu salpetersaurem.

33 Milligrm. kohlensaures Kali lieferte zu der aus der ganzen Masse des Rückstandes durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen 404 Milligrm. Salpeter

$$33 : x = 69 : 101$$
$$x = 45,69$$

und es bleiben für den aus dem Gemisch von unzersetztem Salpeter und dem salpetrigsauren Kali ein Rest von

$$404 - 45,69 = 358,31$$

Salpeter; er selbst betrug an Gewicht

$$m(KO, NO_5) + n(KO, NO_3) = 348 - 33 = 315.$$

Die Sauerstoffaufnahme bei der Behandlung mit Salpetersäure betrug

$$358,31 - 315 = 42,69.$$

Von dieser Zunahme entsprechen je 2 Aeq. O = 1 : 6 einem Aequivalente salpetrigsauren Kalis in dem oxydirten Gemische und man erhält demnach

$$16 : 42,69 = 85 : x$$
$$x = 226,8$$

salpetrigsaures Kali in 348 Rückstand oder auf 100 berechnet

$$= 65,2 \text{ p. C.},$$

woraus sich dann die procentische Zusammensetzung des Rückstandes berechnet:

Kohlensaures Kali	9,5
Salpetersaures Kali	25,3
Salpetrigsaures Kali	65,2
	100,0

Die Resultate dieser analytischen Methode weichen offenbar ziemlich bedeutend ab von der zuerst angegebenen theoretischen, nach welcher auf 2 Aeq. kohlensauren Kalis im Rückstande 3 Aeq. unzersetzten Salpeters angenommen wurden. Dieser Unterschied rührt jedoch von der gleichzeitigen Bildung von Stickoxyd während des Zersetzungsprocesses her, die bei der nach der theoretischen Methode gewonnenen Angabe nicht berücksichtigt worden.

Die Entwicklung von Stickoxydgas geht nach folgendem Schema von Statten:

$$\left.\begin{matrix} 2KO, NO_5 \\ 3C \end{matrix}\right\} = 2KO, CO_2 + CO_2 + 2NO_2.$$

Man ersieht auf den ersten Blick, dass durch diese Art der Zersetzung ein noch grösseres Vorwiegen des kohlensauren Kalis gegen das salpetrigsaure hervorgehen muss, indem hiernach schon 3 Aeq. Kohlenstoff hinreichen, 2 Aeq. kohlensaures Kali zu bilden, während nach der andern Formel, wo nur Stickstoff neben Kohlensäure als Gas auftrat, 5 Aeq. dazu erforderlich waren. Dagegen muss das relative Gewicht des salpetersauren Kalis ebenfalls noch mehr vorherrschend werden.

Die angestellten Versuche ergaben jedoch zwischen der entwickelten Menge Stickstoff und Stickoxydgas kein constantes Verhältniss weder unter den verschiedenen Operationen, noch nach den verschiedenen Stadien der Zersetzung in den einzelnen Versuchen. Es bleibt daher nichts übrig, als diese beiden Zersetzungen als von einander unabhängig und zufälligen, wechselnden Einflüssen zugehörig zu betrachten. Hieraus erklärt sich auch zugleich die grosse Verschiedenheit in den Abweichungen der nach dem Schema $2(KO, NO_5) + 5C$ berechneten und der durch den Versuch gefundenen Werthe der Verunreinigungen des salpetrigsauren Kalis.

Um die letztere Zersetzungsweise noch weiter aufzu-

klären, untersuchte ich die Produkte eines nach der oben dafür entwickelten Formel

$$2KONO_5 + 3C = 202 : 18$$

zusammengesetzten Gemisches, wenn gleich im Voraus angenommen werden durfte, dass der grösste Theil derselben in seiner Zersetzung den stärkeren Verwandtschaften der Schemata

$$\begin{matrix} 2KONO_5 \\ 5C \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} KONO_5 \\ C \end{matrix}$$

folgen würde.

Das Resultat dieses Versuches war Folgendes:

110 Milligrm. des nach den angegebenen Verhältnissen zusammengesetzten Gemisches wurden wie in den übrigen Versuchen in einem Strom von Kohlensäure erhitzt. Das Gemenge brennt zwar, wenn man es anzuzünden versucht, nicht von selbst fort, steigert man jedoch die Temperatur langsam, so erfolgt die Zersetzung unter heftiger Detonation. Es gelang indess durch sehr vorsichtig und langsam fortschreitendes Erwärmen die Operation im Platinschiffchen ohne alle Feuererscheinung zu bewerkstelligen. Auf diese Weise gelang es, einen von Kalilauge nicht absorbirten Gasrückstand zu erhalten von 9,3 Cubikcentimeter (nach der Reduction auf 0^0 Temperatur und 0,76 M. Barometerstand).

Diese wurden mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul behandelt, welches unter Auftreten der charakteristischen schwarzen Färbung 4,2 C. C. Stickoxydgas davon absorbirte.

Der Gesammtrückstand wog 0,077 Grm. In diesem bestimmte ich wie oben den Gehalt an kohlensaurem Kali durch Fällung mit salpetersaurer Kalkerde und erhielt 0,020 kohlensaure Kalkerde, welche den Gehalt an kohlensaurem Kali im Rückstande zu 27,7 Milligrm. geben.

Ich versuche nun zu zeigen, welchen Aufschluss diese Daten über den Process zu geben im Stande sind.

Es ist klar, dass auf jedes Aequivalent Stickstoff in dem von Kalilauge nicht absorbirten Gasgemenge im Rückstande 1 Aeq. salpetersaures Kali so weit zerlegt werden

musste, dass dadurch seine Basis in Freiheit gesetzt wurde und sich mit der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure vereinigen konnte. Im Rückstande befanden sich 27,7 Milligramm kohlensauren Kalis, welchem gerade ein darauf bezogenes Aequivalent Stickstoff im Gasgemenge entsprechen musste.

Das Gasgemenge fand sich zusammengesetzt aus:

NO_2 = 4,2 C. C. = 5,8 Milligrm.
N = 2,5 „ = 3,1 „

Jene Quantität Stickoxyd entspricht

N = 2,7 Milligrm.

Im Ganzen sind also gefunden

N = 2,7 + 3,1 = 5,8 Milligrm.

Diese würden 28,5 kohlensaurem Kali im Rückstande entsprechen. Aus dem Niederschlage der kohlensauren Kalkerde berechnet sich die Menge desselben zu 27,7. Beide Resultate differiren demnach um 0,8 Milligrm, eine Abweichung, welche wohl innerhalb der Beobachtungsfehler und unvermeidlicher Fehlerquellen liegt.

Da nur Kohlensänre und die genannten Gase entbunden wurden, so konnten das Stickgas und Stickoxydgas nur von einer Zersetzungsweise nach den obigen Schematen herrühren.

An reinem Stickgase war erhalten worden

N = 3,1 Milligrm.

und diese müssten durch einen Process entbunden sein wie

$$\left.\begin{matrix}2KO,NO_5\\5C\end{matrix}\right\} = 2KOCO_2 + 3CO_2 + 2N,$$

wo jedes Aequivalent freies Stickgas auch 1 Aequivalent in kohlensaures Kali umgesetzten salpetersaurem Kali entspricht. Es wurde also auf diese Weise durch die gefundenen 3,1 Milligrm. Stickgas auf eine Zersetzung gedeutet von

Salpeter = 3,1 : x = 14 : 101,2
x = 22,41 $KONO_5$

und an kohlensaurem Kali erhielte man dadurch:

3,1 : x = 14 : 69,2
x = 15,32 $KOCO_2$.

Auf ähnliche Weise mussten dle gefundenen 5,8 Milligramm Stickoxyd eine äquivalente Menge Salpeter zerstören und dafür kohlensaures Kali an die Stelle bringen, wobei ein Process nach folgendem Schema von Statten gehen musste:

$$\left.\begin{matrix} 2KONO_5 \\ 3C \end{matrix}\right\} = 2KOCO_2 + CO_2 + 2NO_2,$$

d. h. auf jedes Aequivalent des entwickelten Stickoxydes wird im Rückstande ein Aequivalent Salpeter zerstört und dafür kohlensaures Kali substituirt. Man hat demnach:

$$5{,}8 : x = 30 : 101{,}2$$
$$x = 19{,}53\ KONO_5$$

und für das an dessen Stelle gesetzte kohlensaure Kali:

$$5{,}8 : x = 30 : 69{,}2$$
$$x = 13{,}28\ KOCO_2.$$

Im Ganzen war also durch das erhaltene Gasgemenge von $N : NO_2$ in dem Gemisch eine Umsetzung von Salpeter in kohlensaures Kali folgendermassen vor sich gegangen:

$$KONO_5 = 22{,}41 \quad \text{und} \quad KOCO_2 = 15{,}32$$
$$+ 19{,}53 \qquad\qquad + 13{,}28$$
$$= 41{,}94 \qquad\qquad = 28{,}60$$

Im kohlensauren Kali des Rückstandes musste sich nun der grösste Theil des zur Bildung desselben verwendeten Kohlenstoffs wiederfinden, jedoch wurde er von beiden gesonderten Processen, der Stickoxyd- und Stickgasentwicklung, zu verschiedenen Antheilen verwendet; es sind daher die verbrauchten Kohlenstoffmengen in jedem der Processe für sich zu betrachten, um aus der Summe beider dann die Gesammtmenge des durch jene Processe übergeführten Kohlenstoffs zu erhalten.

Nach der ersten Formel, der zu Folge 5 Aeq. Kohle 2 Aeq. kohlensaures Kali für den Rückstand lieferten, waren an Kohlenstoff verwendet:

$$15{,}32 : x = 2.\ 69{,}2 : 30$$
$$C = x = 3{,}32 \text{ Milligrm.}$$

und vom andern Processe, bei welchem auf 2 Aequival. kohlensauren Kalis im Rückstande 3 Aequival. Kohlenstoff erforderlich sind, erhält man:

$$13{,}28 : x = 2.\ 69{,}2 : 18$$
$$C = x = 0{,}178 \text{ Milligrm.}$$

Zu den beiden Processen wurden also im Ganzen gebraucht an Kohlenstoff:

$$\begin{array}{r} C = 3{,}32 \\ + 1{,}78 \\ \hline 5{,}10 \end{array}$$

Von den 9 Milligrm. Kohlenstoff im Gemische sind also noch übrig:

$$\begin{array}{r} 9{,}00 \\ - 5{,}10 \\ \hline 3{,}90 \end{array}$$

für diese bleiben noch zur Zersetzung an salpetersaurem Kali:

$$\begin{array}{r} 101{,}20 \\ 41{,}94 \\ \hline 59{,}26 \end{array}$$

Nach dem Schema 1 Aeq. $KONO_5$: 1 Aeq. C erfordert diese Menge zur Bildung von salpetrigsaurem Kali

3,51 Kohle.

Obiger Rest von 3,90 Kohle reicht also vollkommen hin zur vollständigen Ueberführung in salpetrigsaures Kali, denn der Ueberschuss von 0,39 Milligrm. darf wohl als Beobachtungsfehler gelten. In solcher Weise musste aber aus dem Salpeter im Rückstande erhalten werden 49,98 salpetrigsaures Kali, welche zu dem schon im Rückstande gefundenen 28,58 kohlensauren Kali gerechnet das Gewicht des ganzen Rückstandes geben und zwar zu:

$$\begin{array}{r} 28{,}58 \\ 49{,}98 \\ \hline 78{,}56 \end{array}$$

Gefunden: 77,00

Durch diesen speciellen Versuch über die Entstehungsweise des Stickoxydes ist gleichzeitig bewiesen worden, dass die Entwicklung dieses Gases unter Umständen nicht unbedeutend ist, so dass es in diesem Falle die Bildung von nahezu der Hälfte Kohlensäure im Rückstande bedingte.

In den folgenden Versuchen sind die Umstände ferner berücksichtigt, welche auf die Menge des kohlensauren Kalis in dem nach dem Schema:

$$1KONO_5 + 1C$$

dargestellten salpetrigsauren Kalis von Einfluss sind.

B.

Waren die Proben zu den bisherigen Angaben möglichst langsam erhitzt und dadurch jede Feuererscheinung zu vermeiden gesucht worden, so wurde dagegen in weiteren Versuchen die Zersetzung durch rasches Erhitzen absichtlich befördert.

Aus den folgenden Resultaten ergiebt sich, dass dadurch die Menge des gebildeten kohlensauren Kalis noch bedeutend vermehrt wurde, und da die gasförmigen Produkte dieselben waren, wie in den obigen Versuchen, so folgert daraus auch eine grössere Verunreinigung durch salpetersaures Kali.

In 3 mit raschem Erhitzen des Gemenges angestellten Versuchen ergab sich der Procentgehalt an kohlensaurem Kali:

No. 1.	18,2
No. 2.	18,0
No. 3.	17,4

woraus erhellt, dass man zur praktischen Darstellung von salpetrigsaurem Kali nach dieser Methode vor allem eine zu hohe Temperatur während der Operation und namentlich Verpuffung zu vermeiden hat.

C.

In 3 anderen Versuchen wurde die gewogene Menge Kohlenstoff allmählich in kleineren Portionen in den eben fliessenden Salpeter eingetragen, um zu erfahren, ob nicht auf diese Weise ein reineres salpetrigsaures Kali erzeugt werden könnte, dabei von der Beobachtung ausgehend, dass in einem Gemische von $1C : 2(KONO_5)$, wo also nur die Hälfte des Salpeters zu salpetrigsaurem Kali reducirt wird, sich keine Verunreinigung durch kohlensaures Kali vorfindet.

Drei Versuche ergaben folgenden Procentgehalt an kohlensaurem Kali:

No. 1.	11,5
No. 2.	13,1
No. 3.	9,0

Die Verunreinigung durch unzersetzten Salpeter, welche davon herrührt, dass ein Theil des Kohlenstoffs die Salpetersäure noch weiter, als zu salpetriger Säure reducirt, lässt sich vermeiden, indem man noch eine grössere Menge Kohle zufügt, und es wurde in der That aus einem Gemische von 101 reinem Salpeter und 7 ausgeglühten Kienrusse ein salpetrigsaures Kali erhalten, das nach Zusatz von Salzsäure äusserst schwach auf Blattgold wirkte und daher frei oder nahezu frei von salpetersaurem Kali war. Der geringe Gehalt an kohlensaurem Kali kann in der Lösung des Salzes durch einmaliges Schütteln mit Stickoxyd und Luft leicht auf ein Minimum zurückgeführt werden.

Versuche mit anderen salpetersauren Salzen gaben ein ähnliches Resultat. Salpetersaurer Baryt wurde zum grössten Theil durch ihm im Verhältniss von 1 Aequiv. zugemischte Kohle in kohlensauren Baryt und unzersetzten salpetersauren Baryt getheilt.

Salpetersaures Natron eignet sich weniger als salpetersaures Kali nach dieser Methode zur Darstellung salpetrigsaurer Salze, indem hier noch schwieriger eine heftige Detonation zu vermeiden ist, welche abermals mit einer bedeutenden Verunreinigung an kohlensaurem Alkali Hand in Hand geht.

Endlich wurde noch versucht, dem Salpeter eine der Verunreinigung durch kohlensaures Kali entsprechende Menge salpetersaurer Kalkerde zuzufügen, wo dann beim Auflösen der kohlensaure Kalk ungelöst bleiben musste und man so ein Salzgemisch erhielt, dessen Basen nur an salpetrige Säure gebunden sein konnten. Dieser Darstellungsweise chemisch reiner salpetrigsaurer Salze steht als wesentliches Hinderniss die schwere Schmelzbarkeit der salpetersauren Erden entgegen. Die Gemische von salpetersaurer Kalkerde und Salpeter sind nämlich nicht leicht-

flüssig genug für die gehörige Einwirkung des Kohlenstoffs, und eine erhöhte Temperatur bedingt einen zu bedeutenden Gehalt an kohlensauren Salzen.

Aus der Beobachtung, dass bei einem grossen Ueberschuss von Salpeter in dem Rückstande nach der Zersetzung mit Kohle keine Verunreinigung durch kohlensaures Kali stattfindet, ergiebt sich dennoch der Gewinn einer bequemeren Darstellungsweise der salpetrigsauren Salze, als die bisherigen, indem aus dem zurückbleibenden Gemisch von Salpeter und salpetrigsaurem Kali die beiden Salze nach dem Auflösen durch Krystallisation leicht zu scheiden sind und so reines salpetrigsaures Kali gewonnen werden kann. Da die Lösung des auf diese Weise erhaltenen Salzgemisches nicht wie dies bisher beim Glühen des Salpeters für sich stets der Fall war, freies Kali enthält, so wird durch die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd nur salpetrigsaures Silberoxyd gewonnen, welches zur Darstellung anderer salpetrigsaurer Salze durch doppelte Zerlegung besonders geeignet ist. Die Methode hat noch vor dem einfachen Glühen des Salpeters allein, wozu bekanntlich eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, den wesentlichen Vorzug, dass durch den Zusatz von Kohle die Reduktion des Salpeters bei einer weit niederern Temperatur und rascher vor sich geht, als es beim Glühen desselben für sich der Fall ist und ausserdem nie die Ungewissheit, ob die Operation beendigt sei oder nicht, vorhanden sein kann.

Schlussfolgerungen.

Die Hauptresultate der ausgeführten Arbeit sind folgende:

1) Die Oxydation des Kohlenstoffs mit Salpeter gemischt geht vollständig und ohne Feuererscheinung vor sich bei einer Temperatur, welche die des schmelzenden Salpeters kaum übersteigt.
2) Der Kohlenstoff oxydirt in diesem Processe nur zu Kohlensäure, nie zu Kohlenoxydgas.

3) Die Salpetersäure wird nach Umständen hiebei in Stickgas, Stickoxyd und salpetrige Säure zerlegt.

4) Je nach den Temperaturverhältnissen und den relativen Mengen des Kohlenstoffs und des Salpeters befindet sich das Kali nach dem Zersetzungsprocesse als salpetrigsaures und kohlensaures Kali, begleitet von unzersetztem Salpeter, als Gemeng dieser drei Salze im Rückstande.

5) Diese Processe gehen nach folgenden Schematen vor sich:

a) Rückstand salpetrigsaures Kali

1 Aeq. $KONO_5 + 1$ Aeq. C.

$$\left.\begin{matrix}KONO_5\\ C\end{matrix}\right\} = KONO_3 + CO_2$$

b) α. Rückstand kohlensaures Kali, Gasgemenge aus Kohlensäure und Stickgas bestehend

2 Aeq. $KONO_5 + 5$ Aeq. C.

$$\left.\begin{matrix}2(KONO_5)\\ 5C\end{matrix}\right\} = 2(KOCO_2) + 3CO_2 + 2N.$$

β. Gasgemenge aus Kohlensäure und Stickoxyd bestehend.

2 Aeq. $KONO_5 + 3$Aeq. C.

$$\left.\begin{matrix}2(KONO_5)\\ 3C\end{matrix}\right\} = 2(KOCO_2) + CO_2 + 2NO_2$$

der letztere Process tritt nur untergeordnet in Begleitung des vorigen und nicht selbstständig auf.

6) Kohlenoxydgas wirkt nicht zersetzend auf schmelzenden Salpeter, oxydirt sich dagegen im status nascens in einem Gemenge aus kleesaurem Kali und Salpeter zu Kohlensäure schon bei einer Temperatur, wobei das kleesaure Kali für sich noch beständig ist.

7) Zur Darstellung chemisch reinen salpetrigsauren Kalis ist es der bisherigen Methode, durch Glühen des Salpeters für sich, vorzuziehen, den schmelzenden Salpeter durch Zusatz von Kohle zu reduciren.

8) Zur Auffindung von geringen Mengen von Kohle durch Bildung von kohlensaurem Kali mittelst Schmelzen mit Salpeter, ist ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden, da sich bei einem Ueberschuss von Salpeter kein kohlensaures, sondern nur salpetrigsaures Kali bildet.

XII.
Ueber die Einwirkung der Bernsteinsäure und Citronensäure auf Glycerin.

Von

Dr. J. M. van Bemmelen,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Gröningen.

Aus den schönen Untersuchungen Berthelot's über die künstliche Darstellung von neutralen Fetten, hat sich ergeben, dass die einbasischen Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ durch längere Erhitzung in verschlossenen Röhren mit dem Glycerin verbunden werden, unter Austreibung von zwei bis sechs Aequiv. Wasser. Von anderen einbasischen Säuren hat Berthelot auch mit der Benzoësäure das Benzoycin dargestellt.

Dagegen ist von der Wirkung der zweibasischen und dreibasischen Säuren auf Glycerin nur wenig bekannt. Die Oxalsäure vermochte Berthelot damit nicht zu vereinigen; sie spaltet sich dabei in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welches letztere, unter dem Einflusse des Glycerins, mit Wasser Ameisensäure bildet. Von der Existenz eines Sebins und Camphorins hat er nur kurze und unvollständige Angaben mitgetheilt.

Von der Weinsteinsäure giebt er an, dass sie wie die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und Salzsäure die Vereinigung der einbasischen Säuren mit Glycerin erleichtert und beschleunigt; dass jedoch der neuentstandene Körper eine nachweisbare Menge dieser Säure chemisch gebunden

enthält. Berzelius hat schon vor längerer Zeit eine Glycerin-Weinsäure beschrieben, die durch Erhitzung der Weinsteinsäure mit Glycerin auf 150° entsteht, wobei Wasser ausgetrieben wird. Sie soll sich mit Basen zu Salzen verbinden. Diese Säure stellt eine weiche Masse dar, die im erwärmten Zustande sich zu langen Fäden ziehen lässt, an der feuchten Luft bald zerfliesst und durch Wasser zersetzt wird. Ihre Salze sind wahrscheinlich nicht rein, das heist frei von dem weinsteinsauren Salze erhalten worden; auch sind sie noch nicht analysirt. Die Zusammensetzung der Verbindungen, welche Glycerin mit den zweibasischen organischen Säuren bildet, ist also bis jetzt noch unbekannt.

Wenn man die Ansichten Gerhardt's über die Constitution der organischen Körper auf die von Berthelot dargestellten Verbindungen anwendet, wie es schon Limpricht in seinem Grundriss der organischen Chemie gethan hat, so lassen sie sich betrachten wie Glycerin, worin ein, zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff, durch eben so viele Aequivalente des Radikals der organischen Säure vertreten sind. Die Mono-, Di- und Tri-Stearine müssen dann also geschrieben werden:

$$\text{Monostearin} \left.\begin{matrix} C_6\,H_5\,O_2 \\ H \\ H \\ C_{36}H_{35}O_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \text{Distearin} \left.\begin{matrix} C_6\,H_5\,O_2 \\ H \\ C_{36}H_{35}O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$\text{Tristearin} \left.\begin{matrix} C_6\,H_5\,O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Gegen diese Annahme streiten zwar die Formeln, die durch Berthelot für die meisten Di-Verbindungen aufgestellt sind; diese gehören aber zu denjenigen, wo die Differenz zwischen den Resultaten der Analyse und den von den Formeln geforderten Zahlen am grössten ist.

Wenn diese Ansicht die wahre ist, und das Glycerin drei vertretbare Aequivalente Wasserstoff besitzt, so lässt sich erwarten, dass in seinen Verbindungen mit zwei- und dreibasischen Säuren zwei und drei Aequivalente Wasser-

stoff durch das zwei- und dreibasische Radikal dieser Säuren vertreten werden; so müsste sich zum Beispiel das *Succinin* aus Bernsteinsäure und Glycerin also bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_4+\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4=\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4+\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

und das *Citrin*, aus Citronensäure und Glycerin, also:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_4+\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6=\left.\begin{matrix}C_6\,H_5O_2\\C_{12}H_5O_8\end{matrix}\right\}O_4+\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Im Succinin ist weiter noch ein Aequivalent Wasserstoff übrig, an dessen Stelle vielleicht noch das Radikal einer einbasischen Säure einzubringen ist, so dass zum Beispiel aus dem Succinin und der Benzoësäure sich erhalten lässt das *Benzo-Succinin:*

$$\left.\begin{matrix}C_6\,H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\C_8\,H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$$

Es ist auch möglich, dass dieses dritte Aequivalent Wasserstoff durch ein Metall vertretbar ist, wodurch ein glycerin-bernsteinsaures Salz entstehen sollte.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, habe ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. van Kerckhoff und durch dessen Rath unterstützt, folgende Versuche zur Bildung dieser Verbindungen angestellt.

I.

Succinin.

Gleiche Theile Bernsteinsäure und Glycerin wurden in einer Retorte zusammengemischt, so dass auf ein Aeq. der Säure mehr als ein Aeq. Glycerin sich vorfand, und bis 130° C. erhitzt. Sie schmolzen bald zusammen; Wasser wurde ausgetrieben und es blieb beim Erkalten ein dunkelbrauner dicker Syrup zurück. Dieser löste sich bald in Wasser und in Weingeist, war unlöslich in Aether. Er bildete nur eine sehr lose Verbindung zwischen der Säure und dem Glycerin, wenn überhaupt eine Verbindung angenommen werden konnte.

Als der Syrup erhitzt wurde, entwickelten sich fortdauernd Blasen von Wasserdampf. Entwickelung eines beständigen Gases konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Die Erhitzung wurde auf 200—220° C. getrieben und mehrere Stunden fortgesetzt. Dies war also eine Temperatur, nahe an derjenigen, wobei die Bernsteinsäure anfängt, zu sublimiren. Im Halse der Retorte condensirte sich im Anfange nur Wasser, am Ende aber auch Glycerin.

Die Masse in der Retorte war jetzt sehr hart und zähe geworden und hatte allen sauren Geschmack verloren. Ihre Farbe war schwarzbraun; in dünnen Schichten erschien sie nur wenig gefärbt. Diese Materie (A) zeigte folgende Eigenschaften:

Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Wenn sie längere Zeit mit Alkalien in Berührung ist, so löst sie sich ganz auf, schneller beim Erhitzen.

Wenn sie mit Wasser und Alkohol gekocht wird, so löst sie sich sehr langsam unter Zersetzung auf. Die farblosen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten einen fast farblosen Syrup, der durch Erhitzen wieder den nämlichen Stoff zu liefern fähig ist, woraus er hervorgegangen ist.

Dass sich Bernsteinsäure und Glycerin bei der Lösung dieses Stoffes unter Aufnahme von Wasser von Neuem bildeten, wurde durch die Zersetzung mit Hülfe von Bleioxyd erwiesen. Wenn man ihn nämlich eine Zeit lang mit einem Uebermaasse von Bleioxyd in Wasser kochte, trat allmählich Zersetzung ein und es entstand ein weisser Niederschlag (a).

Dieser Niederschlag (a) mit dem noch übrigen Bleioxyd von der Flüssigkeit (b) getrennt, ausgesüsst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine wässrige Lösung, die beim Verdunsten einen weissen krystallisirten Rückstand hinterliess. Die Krystallform war die der Bernsteinsäure. Eine andere flüchtige Säure war darin nicht vorhanden. Beim Erhitzen schmolz und sublimirte sie eben wie Bernsteinsäure, und ihre wässrige Lösung erzeugte mit Eisenchlorid den charakteristischen rothen Niederschlag.

Die Flüssigkeit (b) wurde bis zur Trockne verdampft, wobei sich fortwährend weisse Krystalle absetzten, welche unter dem Mikroskope die Form von Oktaëdern zeigten. Der Rückstand wurde mit starkem Alkohol gemischt und einige Zeit in einer verschlossenen Flasche bei Seite gestellt, weil sich das Ungelöste nur langsam abschied. In der alkoholischen Lösung erzeugte Schwefelwasserstoff noch einen Niederschlag von Schwefelblei; als dieser abfiltrirt war, hinterliess sie einen Syrup, der einen süssen Geschmack besass. Durch diese Eigenschaft, wie dadurch, dass es Bleioxyd gelöst hatte, verhielt es sich also wie Glycerin.

Der weisse krystallinische Stoff, der sich in Alkohol nicht gelöst hatte, wurde mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt. Von dem Schwefelblei getrennt, gab die wässrige Lösung einen Rückstand, der sich ganz wie der obige in a) wie reine Bernsteinsäure verhielt.

Durch die Verseifung des Stoffes (A) mit Bleioxyd waren also die Bernsteinsäure und das Glycerin wieder hergestellt worden. Dass das bernsteinsaure Bleioxyd dabei zum kleineren Theil in Wasser gelöst geblieben war, wiewohl dieses Salz fast unlöslich in Wasser ist, scheint mir der Anwesenheit des Glycerins zugeschrieben werden zu müssen.

Wenn nämlich Bernsteinsäure und Bleioxyd mit Wasser zusammen gekocht werden, bis die saure Reaction der Lösung aufgehört hat, so giebt diese nur einen sehr geringen Rückstand von bernsteinsaurem Bleioxyd. Wenn dagegen Bernsteinsäure, Bleioxyd und Glycerin eben so lange in Wasser erhitzt werden, so wird aus der Lösung ein Syrup von Glycerin erhalten, worin sich die nämlichen obenerwähnten oktaëdrischen Krystalle vorfanden.

Es lässt sich also wohl annehmen, dass Glycerin auf diese Weise bernsteinsaures Bleioxyd zu lösen vermag; vielleicht bildet sich ein auflösliches glycerin-bernsteinsaures Salz, das sich bei Verdunstung der Lösung zersetzt, denn Wasser löst den durch Abdampfung dieser Lösung erhaltenen Rückstand nicht wieder auf.

Bevor der neuerhaltene Stoff (A) der Elementar-Analyse unterworfen wurde, suchte man ihn möglichst fein zu zertheilen, worauf mit Wasser und Alkohol kurze Zeit ausgekocht wurde, damit sich noch unverbundenes Glycerin, wenn dieses nicht schon ganz abdestillirt war, lösen konnte. Darauf wurde er wieder auf 200° erhitzt. Bei 100° war fast alles anhängende Wasser ausgetrieben. Bei 160° entwich noch eine geringe Menge davon.

I. 5389 Grm. mit Kupferoxyd, zuletzt in einem Strom Sauerstoff verbrannt, gaben 0,9547 Grm. Kohlensäure und 0,2867 Grm. Wasser.

II. 0,5725 Grm. gaben 1,0185 Grm. Kohlensäure und 0,2965 Grm. Wasser.

III. 0,5327 Grm. gaben 0,9477 Grm. Kohlensäure und 0,2743 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	48,30	48,52	48,52
Wasserstoff	5,91	5,75	5,72
Sauerstoff	45,79	45,73	45,76

welche zu der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ führen:

C_{14}	48,28
H_{10}	5,75
O_{10}	45,97

Dass der Kohlenstoffgehalt ein wenig zu hoch ist, hat gewiss keine andere Ursache, als dass das Uebermaass von Glycerin nicht ganz unzersetzt abdestillirt werden kann, wodurch eine sehr geringe Menge des Rückstandes, welche sich bei Destillation des Glycerins bildet, die untersuchte Substanz verunreinigte.

Die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ aber differirt von der Summe der Formeln der Bernsteinsäure und des Glycerins nur um ein minus von vier Aeq. Wasser, so dass die Bildung der untersuchten Substanz sich also darstellen lässt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = \overset{\text{Succinin.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4} + \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

Von den drei vertretbaren Wasserstoff-Aequivalenten des Glycerins sind also zwei durch das zweibasische

Radikal der Bernsteinsäure vertreten; und die untersuchte Substanz kann also gewiss als das *Succinin* betrachtet werden.

II.

Benzosuccinin.

Ein Gemenge von 1 Aeq. Bernsteinsäure, 1 Aeq. Benzoësäure und mehr als 1 Aeq. Glycerin wurde in eine Retorte gebracht und in einem Oelbade erhitzt.

Es destillirte Wasser über und bei 140° bekleidete sich der Hals der Retorte mit Benzoësäure. Als die heftige Entwicklung der Wasserdämpfe aufgehört hatte, wurde die Temperatur bis 200° gesteigert.

Im Destillat war nur Benzoësäure, keine Bernsteinsäure nachzuweisen. Eine neue Menge Benzoësäure wurde zugefügt, und die Erhitzung auf 200° noch mehrere Stunden fortgesetzt, bis keine Benzoësäure mehr sublimirte.

Der Rückstand in der Retorte bildete jetzt eine dickflüssige, schwarze Masse, die beim Erkalten zu einer zähen elastischen Substanz erstarrte, und sich dann in Fäden ziehen liess.

Sie war in Aether, Alkohol, Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Wasser wurde sie langsam zersetzt. Wenn man sie mit Alkohol kochte, wurde dieser trübe, beim Stehen aber wieder klar, und die braune Substanz setzte sich ab. Dabei wurde sie wieder langsam zersetzt, denn das Wasser und der Weingeist, die übrigens ganz farblos waren, hinterliessen beim Verdunsten einen dicken Syrup, wie von Succinin, woraus beim ferneren Erhitzen Benzoësäure sublimirte.

Wird die Substanz mit Salzsäure gekocht, so schmilzt sie und schwimmt oben auf der Flüssigkeit wie ein dicker Oeltropfen. Sie löst sich aber bald unter Zersetzung auf. In concentrirter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen sogleich gelöst; die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun.

Beim Kochen mit Aetzkali löst sich die Substanz ziemlich rasch zu einer braunen Flüssigkeit auf. Salz-

säure schlägt daraus Benzoësäure nieder. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit erzeugte Chlorbarium nach Zusatz von Ammon und Alkohol einen weissen Niederschlag. Diese Eigenschaft gehört der Bernsteinsäure an, sie unterscheidet sich dadurch von der Benzoësäure. Wird die Substanz mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entwickelt sich der Geruch des Acroleïns sehr stark.

Benzoësäure, Bernsteinsäure und Glycerin oder die Radikale derselben waren diesen Reactionen gemäss in der Substanz enthalten.

Bei der Erhitzung von Bernsteinsäure und Benzoësäure mit Glycerin bildete sich also zuerst Succinin; alle Bernsteinsäure wurde zurückgehalten, die Benzoësäure aber wurde nur allmählich unter Austreibung von Wasser gebunden.

Es lässt sich erwarten, dass auf diese Weise das *Benzosuccinin* oder eine Substanz, deren Zusammensetzung zwischen denen des Succinins und des Benzosuccinins die Mitte hält, erhalten war.

Bevor sie jedoch der Analyse unterworfen wurde, wurde sie kurze Zeit mit Wasser und Alkohol gekocht, und als diese Flüssigkeiten abgegossen waren, rasch getrocknet, mit Alkohol nachgespült und wieder auf 200° erhitzt. Da sie noch heiss war, wurde sie auf einem gläsernen Schiffchen ausgebreitet (sie haftete nach dem Erkalten an dem Glase fest), dieses sogleich unter den Exsiccator gestellt und später, nachdem es gewogen war, in die Verbrennungsröhre eingeführt.

0,4101 Grm. lieferten 0,8612 Grm. Kohlensäure und 0,2001 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten:

Kohlenstoff	57,27
Wasserstoff	5,42
Sauerstoff	37,31

Die Formel des Benzosuccinins:

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_8\,H_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4$$

erfordert aber:

Kohlenstoff	60,43
Wasserstoff	5,03
Sauerstoff	34,53

Die Zusammensetzung der analysirten Substanz nähert sich also der des Benzosuccinins. Der zu niedrige Kohlenstoffgehalt und zu hohe Wasserstoffgehalt weisen dahin, dass das dritte Atom Wasserstoff im Glycerin noch nicht ganz durch das Radikal Benzoyl vertreten war.

Es wurden weiter 1 Aeq. Bernsteinsäure, nur sehr wenig mehr als 1 Aeq. Glycerin und ein Uebermaass von Benzoësäure auf dieselbe Weise bis 200° erhitzt. Diese Temperatur wurde wohl 40 Stunden erhalten und die Benzoësäure, welche sublimirte, mehrmals ersetzt. Was sich sublimirte, wurde so gut als möglich gewogen, woraus sich ergab, dass am Ende, als sich kein Wasser mehr condensirte, 1 Aeq. Benzoësäure ungefähr gebunden war. Dass die Benzoësäure nur langsam aufgenommen wurde, bewies die fortwährende Austreibung von Wasser.

Es lässt sich wohl annehmen, dass sich kein Benzoycin aus dem geringen Uebermaasse des Glycerins mit der überschüssigen Benzoësäure gebildet hat; diese muss schon abdestillirt worden sein, bevor der Contact derselben mit Benzoësäure lange genug gedauert hatte.

Die erhaltene schwarze Masse, die übrigens mit der erstbereiteten Substanz im Aeussern übereinkam, wurde in einem offenen Glase erhitzt, bis aller Geruch nach Benzoësäure verschwunden war, und analysirt, wie oben beschrieben ist:

II. 0,5685 Grm. gaben 1,2398 Grm. Kohlensäure und 0,2619 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

Kohlenstoff	59,48
Wasserstoff	5,11
Sauerstoff	35,41

Durch die längere Digestion des Gemenges mit Benzoësäure war also eine Substanz erhalten, deren Zusammensetzung sich der des Benzosuccinins bedeutend genähert hat.

Dieselbe Substanz, die zu dieser Analyse gedient hatte, wurde daher nochmals einige Stunden mit einem Ueber-

maasse von Benzoësäure, die einige Male erneuert wurde, auf 200° C. erhitzt, und als zuletzt keine Säure mehr sublimirte, aufs Neue der Analyse unterworfen.

III. 0,5279 Grm. gaben 1,1754 Grm. Kohlensäure und 0,2428 Grm. Wasser.

Kohlenstoff	60,71
Wasserstoff	5,11
Sauerstoff	34,18

Wenn wir also die Analysen der drei erhaltenen Substanzen mit der berechneten Zusammensetzung des Succinins und Benzosuccinins vergleichen und dabei auf ihre Darstellung Rücksicht nehmen, so scheint mir die allmähliche Bildung des Benzosuccins aus dem Succinin erwiesen.

	Succinin.	Benzosuccinin.	Gefunden.		
	$C_{14}H_{10}O_{10}$	$C_{28}H_{14}O_{12}$	I.	II.	III.
Kohlenstoff	48,28	60,43	57,3	59,48	60,71
Wasserstoff	5,75	5,03	5,4	5,11	5,11
Sauerstoff	45,97	34,53	37,41	35,41	34,18

III.

Citrin.

Ein Gemenge von 1 Aeq. krystallisirter Citronensäure und einem Uebermaasse von Glycerin wurde in einer Retorte im Oelbade erhitzt. Bei 100° war alles zu einer dünnen Flüssigkeit geschmolzen und Wasserdämpfe entwickelten sich. Als die Temperatur darauf bis 160° gesteigert war, wurde die Consistenz der Masse mehr und mehr syrupartig; bald blähte sie sich auf und verlor allmählich allen sauren Geschmack. Eine anderweitige Gasentwickelung als von Wasserdämpfen konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Im Destillat befand sich keine Itaconsäure. Nachdem die Temperatur mehrere Stunden auf 160 — 170° C. erhalten war und die Austreibung von Wasser aufhörte, bildete der Rückstand in der Retorte eine sehr harte und zähe, gelbbraun gefärbte und poröse Substanz. Sie war vom Glase nicht zu lösen und nur sehr beschwerlich zu pulverisiren. Bei 200° hatte sie dieselbe Consistenz, als bei der gewöhnlichen Temperatur. Das feine Pulver war weiss. Es wurde an der Luft allmählich weicher. In Wasser, Alkohol, Aether löste es sich nicht. Mit kaltem Wasser längere Zeit in Berührung,

theilte es diesem keine saure Reaction mit. Wenn es mit Wasser und Alkohol gekocht wird, so hinterlassen diese einen dicken sauren Syrup, der beim Erhitzen wieder fest wird; es wird also diese Substanz gleichfalls auf diese Weise langsam zersetzt.

Das grobe Pulver wurde mit Alkohol eine kurze Zeit ausgekocht, damit ausgewaschen, rasch getrocknet und in einem Strome trockner Luft wieder bis 170° erhitzt. Da Glycerin bei dieser Temperatur anfing, sich zu verflüchtigen, wurde die Erhitzung nicht weiter fortgesetzt.

I. 0,5162 Grm. gaben 0,8426 Grm. Kohlensäure und 0,2517 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung auf 100 Theile:

Kohlenstoff	44,51
Wasserstoff	5,41
Sauerstoff	50,08

Da keine Gasentwicklung stattgefunden und das weisse Pulver auch durch die Digestion mit Alkohol sich nicht geändert hatte, so musste aller Kohlenstoff von der Citronensäure und von dem Glycerin darin enthalten sein.

Obige Procente stimmen aber sehr gut mit der Formel $C_{24}H_{18}O_{10}$ überein. Diese erfordert auf 100 Theile:

Kohlenstoff	44,71
Wasserstoff	5,59
Sauerstoff	49,70

und die Bildung der Substanz lässt sich dann durch die folgende Gleichung vorstellen:

$$2\left\{\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_4\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6\,H_5O_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_4\\\left.\begin{matrix}C_6\,H_5O_2\\C_{12}H_5O_8\end{matrix}\right\}O_4\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

Demgemäss würde sie als ein doppeltes Aequivalent Glycerin zu betrachten sein, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Citryl vertreten sind. Dies wird noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sich bei längerem Erhitzen auf 180—190° Glycerin daraus verflüchtigt.

Um diese Annahme näher zu prüfen, wurden 1 Aeq. Citronensäure und so viel Glycerin, dass die Menge nur

sehr wenig mehr betrug, als 2 Aeq. zusammen gemischt, und auf dieselbe Weise wie oben erhitzt. Als nach mehreren Stunden die Austreibung von Wasser aufhörte und die des Glycerins anfing, wurde die Masse gepulvert, mit Alkohol ausgekocht, rasch getrocknet und bis auf 170° in einem Luftstrome erhitzt, aber nur sehr kurz, um allem weiteren Verlust von Glycerin vorzubeugen und dann analysirt. Das Pulver sah nicht so weiss aus, als das der vorigen Bereitung.

In Kali löste es sich beim Stehen auf, rasch bei Erhitzung. Diese Lösung wurde mit Bleizucker versetzt. Es entstand ein starker weisser Niederschlag, wie von citronensaurem Bleioxyd. Dieser liefert nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine saure wässrige Lösung. Kalkwasser erzeugt damit in der Kälte keinen, beim Sieden einen sehr starken Niederschlag, der beim Erkalten grösstentheils wieder verschwindet. Bei Zusatz eines Ueberschusses von Bleizuckerlösung entsteht ein weisser Nie-Niederschlag, der durch Ammon sogleich gelöst wird. Es war also durch Lösung der Substanz in Kali die Citronensäure hergestellt und mit Bestimmtheit nachgewiesen worden.

Um auch das Glycerin darin nachzuweisen, wurde sie mit Bleioxyd in Wasser gekocht. Da sie sich nur sehr langsam dabei zersetzte, wurde etwas Ammon zugefügt. Als die Substanz verschwunden war, wurde der weisse Niederschlag, der sich dabei gebildet hatte, abfiltrirt (a), die Lösung (b) auf dem Wasserbade verdunstet.

Der Niederschlag (a) durch Schwefelwasserstoff zersetzt gab eine Lösung, die nach Einengung einen sauren Syrup hinterliess, der sich obigen Reactionen gemäss als Citronensäure verhielt. Die wässrige Lösung (b)' hinterliess einen krystallinischen Rückstand. Dieser wurde mit Alkohol digerirt. Ungelöst blieb eine weisse Substanz, die sich wieder als citronensaures Bleioxyd ergab. Die alkoholische Lösung aber war noch sehr sauer. Sie wurde daher mit Bleiessig versetzt. Der dadurch entstandene starke Niederschlag erwies sich bei der Untersuchung als citronensaures Bleioxyd. Die davon abfiltrirte Lösung, mit

Schwefelwasserstoff gesättigt und vom Schwefelblei getrennt, lieferte nach Austreibung der Essigsäure einen farblosen Syrup, wie von Glycerin, der aber noch nicht frei von Citronensäure war, wodurch der süsse Geschmack des Glycerins nicht deutlich genug hervortrat. Beim Erhitzen desselben mit etwas wasserfreier Phosphorsäure entwickelte sich ein starker Geruch von Acroleïn, so dass auch die Anwesenheit des Glycerins dargethan war.

Salzsäure löst die Substanz beim Kochen ziemlich rasch auf. Concentrirte Schwefelsäure löst sie sogleich beim Erwärmen, aber die Flüssigkeit wird dunkelbraun gefärbt.

II. 0,5970 Grm. dieser Substanz lieferten 0,9885 Grm. Kohlensäure und 0,2977 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen die Procente:

Kohlenstoff	45,13
Wasserstoff	5,53
Sauerstoff	49,34

Sie hat also die gleiche Zusammensetzung, als die vorhergehende. Da sie sich genau aus 1 Aeq. Citronensäure und 2 Aequiv. Glycerin gebildet hatte und da sie bei weiterem Erhitzen auf 170⁰ anhaltend Glycerin verliert, so lässt sich wohl annehmen, dass die Formel dieser Verbindung diese ist:

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_5O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_4$$
$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_5O_2 \\ C_{12}H_5O_8 \end{matrix}\right\} O_4$$

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_{24}	44,71	44,51	45,13
H_{18}	5,59	5,41	5,53
O_{20}	49,70	50,08	49,34

Ich schlage für diesen Körper den Namen Citro-Diglycerin vor.*)

---

*) Die Verbindung von Aconitsäure und Glycerin, Aconitin, $\left.\begin{matrix} C_6\,H_5O_2 \\ C_{12}H_3O_6 \end{matrix}\right\} O_4$, welche sich vielleicht dabei bilden könnte, würde eine von den Resultaten der Analysen sehr abweichende Zusammensetzung haben:

C_{18}	50,99
H_8	3,77
O_{12}	45,34

In der Absicht, eine Verbindung von einem Aequiv. Citronensäure mit einem Aequiv. Glycerin, also das Citro-Monoglycerin zu erhalten, wurden gleiche Aequivalente von beiden abgewogen. Da aber das Glycerin nicht mit voller Gewissheit wasserfrei zu bekommen ist, und also bei einem Uebermaasse von Citronensäure sich aus dieser Aconitsäure und Itaconsäure bilden könnte, so wurde ein Glycerin genommen, welches noch 6 p. C. Wasser enthielt*) (es hatte ein spec. Gewicht von 1,23 und war nach dieser Bestimmung noch eine Stunde in einer Retorte auf 130° erhitzt), so dass allerdings ein geringes Uebermaass vorhanden war. Es war aber dadurch wahrscheinlich, dass eine geringe Menge der vorher beschriebenen Verbindung sich dem neuen Produkte beimischen musste.

Bei Erhitzung im Oelbade schmolzen die Säure und das Glycerin wieder bei 100° zusammen. Die Temperatur wurde nicht höher als auf 160° gesteigert. Alle die nämlichen Erscheinungen, die bei der Bildung des Citro-Diglycerins eintraten, wurden auch hier beobachtet. Als die Erhitzung ungefähr 20 Stunden gedauert hatte, und sich kein neuer Beschlag von Wasser in dem Halse der Retorte mehr zeigte, wurde sie beendigt.

Es war eine ausserordentlich harte, lichtgelbe, durchsichtige Masse zurückgeblieben, die am Glase festhaftete und sich davon nicht trennen liess.

Von dem Citro-Diglycerin war sie nur durch sehr viel grössere Härte und lichtere Farbe unterschieden.

An der Luft änderte sie sich nicht, wurde auch nicht weicher. In Wasser blieb die Substanz ungelöst und theilte diesem keine saure Reaction mit. Beim Kochen war auch nach einer Viertelstunde nur eine sehr geringe Menge aufgelöst worden. Salzsäure löst sie in der Wärme nach kurzer Zeit, concentrirte Schwefelsäure sogleich unter Schwärzung der Flüssigkeit.

Durch Behandlung mit Kali und Bleioxyd wurde auf dieselbe Weise, wie bei dem Citro-Diglycerin, Citronensäure

*) Nach Chevreul enthält Glycerin noch 6 p. C. Wasser, wenn es ein spec. Gewicht von 1,252 hat.

und Glycerin aus derselben hergestellt. Es wurden alle die nämlichen Reactionen erhalten.

Die Substanz wurde in dem Zustande eines groben Pulvers analysirt.

I. Sie wurde in einem trocknen Luftstrome auf 160° erhitzt. Bei 100° war Wasser (hygroskopisches) ausgetrieben. Weiter erlitt sie augenscheinlich keine Aenderung.

0,5058 Grm. gaben 0,8225 Grm. Kohlensäure und 0,1958 Grm. Wasser.

II. Das Trocknen dauerte bei 170° nur sehr kurze Zeit.

0,5104 Grm. gaben 0,8370 Grm. Kohlensäure und 0,2116 Grm. Wasser.

III. Das Trocknen bei 185° dauerte zwei Stunden. Die Substanz erhielt dabei am Ende einen Stich ins bräunliche. —

0,4903 Grm. gaben 0,8572 Grm. Kohlensäure und 0,2093 Grm. Wasser.

IV. Die Substanz wurde bei 170° während zwei Stunden getrocknet.

0,4972 Grm. gaben 0,8505 Grm. Kohlensäure und 0,2055 Grm. Wasser.

Diese Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Kohlenstoff	44,35	44,72	47,68	46,64	C_{18}	46,96
Wasserstoff	4,30	4,60	4,73	4,58	H_{10}	4,34
Sauerstoff	51,35	50,68	47,69	48,78	O_{14}	48,71

Nur die letzte Analyse, wobei die Substanz noch auf 170° eine Zeit lang erhitzt war, stimmt mit der Formel $C_{18}H_{10}O_{14}$ gut überein, welche der Summe der Formeln der Citronensäure und des Glycerins minus 6 Aeq. Wasser gleich ist.

Der Ausdruck der Bildung dieser Substanz, des *Citro-Monoglycerins*, wäre demnach:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 = \left.\begin{matrix} C_6\ H_5O_2 \\ C_{12}H_5O_8 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$$

Die dritte Analyse giebt einen zu grossen Kohlenstoffgehalt, die Substanz war aber auf 185°, also stärker erhitzt, und hatte sich etwas gebräunt.

Die Wirkung der zweibasischen Bernsteinsäure und dreibasischen Citronensäure auf Glycerin ist also gewiss eine andere als die der Fettsäuren. Diese letzteren verbinden sich damit nur durch längere Berührung, ohne dass eine gegenseitige Auflösung dabei einen Augenblick stattfindet*). Die Verbindungen sind in Alkohol und Aether löslich.

Bei den ersteren hingegen trat schon bei **100 — 120°** eine Auflösung ein; es entsteht ein Syrup, Wasser wird ausgetrieben. Wird die Erhitzung in einer Retorte bis **150—200°** getrieben, so wird der Syrup dicker und dicker, bis sich nach kurzer Zeit, wenn 4 und 6 Aeq. Wasser ausgetrieben sind, eine feste, ganz neutrale Substanz gebildet hat, die sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether löst. Durch Digestion mit Wasser und Alkohol, besonders in der Siedhitze, wird sie aber allmählich unter Zersetzung gelöst, da die Säure und das Glycerin durch Aufnahme von Wasser wieder hergestellt werden.

Der Unterschied tritt am deutlichsten hervor, wenn die zweibasische Bernsteinsäure und die einbasische Benzoësäure zusammen mit Glycerin erhitzt werden. Zuerst entsteht Succinin; ein Aeq. Glycerin hält ein Aeq. Bernsteinsäure bei einer Temperatur zurück, wobei die Bernsteinsäure sublimirt (**235°**); die Benzoësäure hingegen, obgleich im Uebermaass vorhanden, wird nur durch längere Erhitzung langsam aufgenommen. Das Succinin verwandelt sich nur allmählich in Benzosuccinin.

Das Benzosuccinin bestätigt die Ansicht Berthelot's, dass Verbindungen bestehen, worin mehr als eine Säure mitgewirkt hat, um ein Aeq. Glycerin zu sättigen**). Er zählt dazu die Verbindungen, welche aus Glycerin und

---

*) *La glycérine et l'acide demeurent superposés, sans qu'il paraisse y avoir à aucun moment dissolution réciproque. (Berthelot. Ann. de Ch. et de Phys. Tome XLI, p, 221.)*

**) *Tous ces faits semblent indiquer l'existence de combinaisons spéciales, dans lesquelles plusieurs acides différens concourent à saturer un seul équivalent de glycérine; de la même manière que plusieurs équivalens d'un même acide. (Berthelot, p. 305.)*

Fettsäuren, mit Hülfe der Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Weinsäure sich bilden. Davon sind nur einzelne untersucht: Benzochlorhydrin, Acetochlorhydrin, Butyrochlorhydrin, Valero-Dichlorhydrin und Stearochlorhydrin. Allein nur die erste ist von ihm rein dargestellt.

Ist die angenommene Formel für Glycerin die wahre, so muss in den Verbindungen dieser Classe die Summe der durch Säureradikale vertretenen Aequivalente Wasserstoff nicht grösser als drei sein, wie sich schon beim Benzosuccinin ergeben hat.

Ich hoffe, dass ich später Gelegenheit finden werde, diese Untersuchung auch auf Verbindungen von anderen zwei- und dreibasischen Säuren mit Glycerin auszudehnen.

XIII.

Ueber einige Salze des Harnstoffs mit organischen Säuren.

Von

Prof. Dr. **H. Hlasiwetz**

in Innsbruck.

Von den organischen Säuren sind bis jetzt nur die Oxalsäure, Cyanursäure, Lanthanursäure, Isocyanursäure, Harnsäure, Hippursäure und Milchsäure auf ihr Verbindungsvermögen mit dem Harnstoffe untersucht worden.

Von den letzten dreien hat sich die Angabe, dass sie Harnstoffsalze bilden, nicht bestätigt (Pelouze). Die erstgenannten aber stehen, wie man sich ausdrückt, noch so ziemlich auf der Grenzlinie zwischen organischen und unorganischen Verbindungen, und sind dem Harnstoffe als Cyanverbindungen selbst nahe verwandt, so dass man sich noch fragen konnte, ob er zu den übrigen organischen Säuren dasselbe Verbindungsbestreben zeigt, oder wie weit dieses überhaupt geht. In diesem Betracht habe ich einige

Versuche angestellt, und als ich gefunden hatte, dass namentlich mit einer Anzahl krystallisirter Säuren sehr leicht eben solche Salze darstellbar sind, dachte ich dieses Verhalten benutzen zu können, um das noch etwas zweifelhafte Aequivalent einiger Säuren, die sonst nur sehr schwierig Salze geben, feststellen zu können. Die Leichtigkeit, mit der er sich z. B. mit der Gallussäure zu einem sehr beständigen Salze verbindet, liess mich hoffen, solche auch mit der Catechusäure, Cetrarsäure u. a. zu erzielen, denn seine schwachbasische Natur schliesst die rasche Veränderlichkeit der Salze jener unorganischen Basen aus, denen er zunächst an die Seite gesetzt werden kann, und die die Gewinnung von Salzen so schwierig oder ganz unmöglich machen.

Allein diese letzteren Bemühungen blieben erfolglos, und es lässt sich schwer angeben, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, um mit dem Harnstoffe Salze zu erhalten.

Ich muss mich daher auf die einfache Beschreibung der dargestellten Verbindungen beschränken, zu denen wo möglich immer Repräsentanten ganzer Reihen organischer Säuren gewählt wurden. Ich habe Herrn Fr. Bukeisen veranlasst, dieselben der Analyse zu unterwerfen.

a. *Säuren von der Formel* $(C_nH_{n-2})O_8$.

Aus dieser Reihe ist bis jetzt nur der oxalsaure Harnstoff bekannt.

Mit derselben Leichtigkeit, wie dieser, kann ein

bernsteinsaurer Harnstoff

dargestellt werden. Eine Lösung von 2 Theilen Harnstoff und 1 Theil Bernsteinsäure liefert schöne prismatische Krystalle mit zugespitzten Endflächen.

Aus verdünnten Lösungen und beim langen Stehen werden sie oft sehr stark. Sie sind nicht ganz so schwer löslich in kaltem Wasser, wie das oxalsaure Salz, reagiren sauer, verrathen im Geschmacke Bernsteinsäure, schmelzen beim Erhitzen (145° C.) und stossen erstickende Dämpfe aus. —

Lässt man die Dämpfe in einen Kolben treten, so verdichten sie sich darin zu einer faserig krystallinischen Masse, welche die Eigenschaften des Succinimids besitzt. Eine Lösung des bernsteinsauren Harnstoffes nimmt in der Wärme noch grosse Mengen von Metalloxyden auf. So wird z. B. Magnesia, Zinkoxyd aufgelöst; man bemerkt dabei keine Ammoniak-Entwicklung.

Ist aber ein gewisser Grad der Sättigung mit dem Metalloxyd eingetreten, so fällt ein krystallinischer Niederschlag von basisch bernsteinsaurem Salz heraus. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt dann beim Verdampfen zweierlei Krystalle, davon die einen reiner Harnstoff, die andern das neutrale bernsteinsaure Salz des zugesetzten Metalloxyds sind. Diese Doppelverbindungen sind also, wenn es deren giebt, jedenfalls sehr leicht zersetzbar.

Der bernsteinsaure Harnstoff gehört zu den neutralen bernsteinsauren Salzen; seine Formel ist:

$$C_8H_4O_6 + 2(C_2H_4N_2O_2) + 2HO.$$

Bei 100° getrocknet verliert er nichts an Gewicht.

I. 0,4316 Grm. Substanz gaben 0,4835 Grm. Kohlensäure und 0,243 Grm. Wasser.

II. 0,3903 Grm. Substanz verbrauchten 42,0 C. C. Lauge auf 20 C. C. Schwefelsäure).

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_{12}	72	30,25	30,55	—
H_{14}	14	5,88	6,26	—
N_4	56	23,52	—	23,20
O_{12}	96	40,35	—	—
	238	100,00		

Aus dieser Reihe wurde noch versucht, die Korksäure und die Pimelinsäure mit dem Harnstoff zu verbinden. Es gelang dies jedoch nicht; die beiden Substanzen krystallisirten getrennt.

*) Die mit * bezeichneten Stickstoffbestimmungen sind nach dem Verfahren von Peligot ausgeführt. 20 C. C. der dazu dienenden Schwefelsäure enthielten 0,9788 Grm. SO_3 und sättigten 56,21 C. C. verdünnter Natronlauge.

b. *Säuren von der Formel* $C_nH_nO_4$.

Mit dieser zahlreichen Reihe von Säuren verbindet sich der Harnstoff nicht. Die flüchtigen Säuren dunsten von einer Harnstofflösung ab, man mag sie direct oder durch Zersetzen von Kalksalzen derselben und oxalsaurem Harnstoff dazu gebracht haben, und es hinterbleibt reiner Harnstoff.

Der Nachweis von Pelouze, dass es einer früheren Behauptung zuwider, auch keinen milchsauren Harnstoff gebe, stimmt damit auch überein, denn es ist wahrscheinlich, dass dieses Verhalten auch auf die Derivate dieser Reihe übergeht. Flüssigen oder flüchtigen organischen Säuren scheint überhaupt das Vermögen abzugehen, Harnstoffsalze zu geben. Die höheren Glieder dieser Reihe, die festen Fettsäuren, verbinden sich eben so wenig. Die Versuche wurden mit alkoholischen Lösungen beider Substanzen angestellt.

c. *Säuren* = $(C_{n2}H_{n2-8})O_4$ *und Verwandte.*

Versuche, die Benzoësäure, Zimmtsäure, Hippursäure, Phenylsäure an Harnstoff zu binden, waren ohne Erfolg. Die Radikale derselben, und so auch die der Reihe $C_nH_nO_4$ aber können, wie man weiss, den Wasserstoff im Harnstoff ersetzen; Verhältnisse, die sich vielleicht gegenseitig ausschliessen. Sonderbarer Weise giebt aber auch die Nitrophenissäure keine Harnstoffverbindung, während die der Oxypikrinsäure sehr leicht zu erhalten ist. Löst man Nitrophenissäure und Harnstoff zu äquivalenten Mengen, so krystallisirt aus der Lösung sehr schnell die Säure wieder heraus, die gelb gefärbte Mutterlauge liefert wieder Harnstoff.

Löst man die Substanzen so, dass der Harnstoff im Ueberschuss sich befindet, so krystallisirt die Lauge erst nach längerer Zeit, die Krystalle aber sind Harnstoff, die Mutterlauge enthält die Säure, die zuletzt mit Harnstoff durchwachsen, anschiesst.

Oxypikrinsaurer Harnstoff.

Eine heisse Lösung von 2 Theilen Harnstoff und 1 Th. Oxypikrinsäure liefert beim Erkalten sehr schöne gelbe,

nadelförmige oder blättrige Krystalle dieses Salzes. Sie schmelzen leicht, verpuffen auch bei jäher Hitze nicht, geben in der Röhre einen weissen krystallinischen Anflug und es entwickelt sich Ammoniak. Sie verlieren bei 100° nichts an Gewicht. Ihre Zusammensetzung entspricht dem zweibasischen Ammoniaksalz; sie ist

$$= C_{12} \left({H_2 \atop {}_3NO_4} \right) O_3 + 2(C_2H_4N_2O_2).$$

0,452 Grm. Substanz gaben 112 C. C. Stickstoff bei 706,07 Millim. Bar. und 13° C.

	Berechnet.		Gefund.
C_{16}	96	—	—
H_{10}	10	—	—
N_7	98	27,52	27,07
O_{19}	152	—	—
	356		

d. *Weinsäuregruppe.*

Weinsaurer Harnstoff.

Eine Lösung, die etwas mehr Harnstoff enthält, als den äquivalenten Mengen entspricht, krystallisirt, wenn sie syrupsdick geworden ist, nach langem Stehen in prismatischen Krystallen, die meist sehr dicht gruppirt sind.

Sie wurden von der Lauge zwischen Papier trocken gepresst, dann schnell mit wenig eiskaltem Wasser abgespült, und wieder gepresst.

Sie schmecken und reagiren wie freie Weinsäure, sind in Wasser sehr löslich, schmelzen, blähen sich auf, riechen nach Ammoniak und verbranntem Zucker und geben eine schwer verbrennliche Kohle.

Sie lösen Zinkoxyd, Magnesia, auch Quecksilberoxyd unter denselben Erscheinungen wie das bernsteinsaure Salz.

Ihre Formel ist

$$2(C_8H_4O_{10}) + C_2H_4N_2O_2 + HO,$$

sie entsprechen also den sauren Salzen dieser Säure.

*I. 0,5008 Grm. Substanz verbrauchten 35,4 C. C. Lauge auf 15 C. C. Säure.

II. 0,5057 Grm. Substanz gaben 0,2966 Met. Platin.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{18}	108	32,43	—	—
H_{13}	13	3,94	—	—
N_2	28	8,40	8,21	8,19
O_{23}	184	55,27	—	—
	333	100,00		

Weinsaure Harnstoffmagnesia ist ein körniges Salz von bitterlichem Geschmack, ziemlich leicht löslich, schmilzt sehr leicht, entwickelt dann Ammoniak und giebt eine überaus schwer veräschernde Kohle.

Die Formel:

$$2(C_8H_4O_{10}) + C_2H_4N_2O_2MgO$$

verlangt 6,08 p. C. MgO, gefunden wurde 5,83 p. C.

Citronsaurer Harnstoff.

Er wurde wie der Vorige dargestellt. Krystallisirt leichter und in grossen Individuen von den Formen der Citronsäure. Geschmack, Reaction, Verhalten beim Erhitzen und gegen Metalloxyde wie beim weinsauren Salz. Die Zinkverbindung krystallisirt in kleinen Körnern, das Bittererdesalz nach langem Stehen in verwachsenen Prismen.

Er hat die Formel:

$$C_{12}H_5O_{11} + C_2H_4N_2O_2 + 2HO.$$

I. 0,3482 Grm. Substanz gaben 0,4377 Grm. Kohlensäure und 0,1585 Grm. Wasser.

*II. 0,3032 Grm. Substanz verbrauchten 50,3 C. C. Lauge auf 20 C. C. Säure.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{14}	84	34,56	34,28	—
H_{11}	11	4,52	5,05	—
N_2	28	11,52	—	11,87
O_{15}	120	49,40	—	—
	243	100,00		

Meconsaurer Harnstoff.

Aus 4 Theilen Harnstoff und 1 Theil Meconsäure. Er krystallisirt schnell aus der erkaltenden Lösung in prismatischen, schuppigen Krystallen. Er ist ein dreibasisches Salz dieser Säure, und hat die Formel:

$$C_{14}HO_{11} + 3(C_2H_4N_2O_2) + 3HO.$$

0,4193 Grm. Substanz gaben 0,4851 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{20}	120	31,57	31,55
H_{16}	16	4,21	4,64
N_6	84	22,10	—
O_{20}	160	42,12	—
	380	100,00	

Mit Chinasäure und Asparaginsäure wurden keine Salze erhalten.

e. *Harnsäurereihe.*

An die aus dieser Reihe schon bekannten Salze des Harnstoffs mit Cyanursäure, Isocyanursäure und Lanthanursäure schliesst sich der

Parabansaure Harnstoff.

1 Theil Parabansäure und $1^1/_2$ Theil Harnstoff gaben siedend gelöst concentrisch gruppirte, flache Prismen. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, lösen sich in siedendem Alkohol. In der Röhre erhitzt schmelzen sie, die Masse bräunt sich, und es entwickelt sich ein stechender bitterer Geruch unter Bildung eines krystallinischen Sublimats. Man bemerkt keine Ammoniakentwicklung.

Das Salz ist

$$= C_6H_2N_2O_6 + C_2H_4N_2O_2.$$

Es war bei 100° getrocknet; dabei wird es schwach rosenroth.

I. 0,4006 Grm. gaben 0,4061 Grm. Kohlensäure und 0,137 Grm. Wasser.

II. 0,507 Grm. gaben 144 C. C. Stickstoff, bei 712,8 Millim. Barom. und 9° C.

III. 0,598 Grm. gaben 172 C. C. Stickstoff, bei 712,8 Millim. Barom. und 13° C.

	Berechnet.		Gefunden.		
C_8	48	27,58	27,32	—	—
H_6	6	3,44	3,74	—	—
N_4	56	32,18	—	31,88	31,73
O_8	64	36,80	—	—	—
	174	100,00			

Alloxantin-Harnstoff.

1 Theil Alloxantin und 2 Theile Harnstoff wurden, jedes für sich, warm gelöst. Die gemischten Flüssigkeiten lieferten bald kleine, platte, drusige, glänzende Krystalle. Erhitzt man die Lauge, so wird sie rosenroth. Auch das lufttrockne Salz wird schon bei etwa 30° roth, und es wurde daher unter der Luftpumpe getrocknet.

In der Röhre erhitzt, verknistern die Krystalle, werden purpurroth, dann braun, und entwickeln Blausäure.

Mit Alkohol erhitzt werden sie matt, lösen sich aber nicht auf. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Gegen Barytwasser, Salmiak, salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich wie reines Alloxantin.

Eine Bestimmung des Stickstoffes führte zur Formel:

$$C_8H_5N_2O_{10} + 2(C_2H_4N_2O_2) + HO.$$

0,498 Grm. Substanz gaben 130 C. C. Stickstoff, bei 712,8 Millim. Barom. und 12° C.

		Gefunden.	Berechnet.
C_{12}	72	—	—
H_{14}	14	—	—
N_6	84	28,96	29,03
O_{15}	120		
	290		

Das Alloxan giebt, so wie Alloxantin behandelt, keine Verbindung. (Wenn man den Dampf wasserfreier Cyanwasserstoffsäure über erwärmten Harnstoff leitet, so verbindet sich diese nicht mit demselben, wie es unter gleichen Umständen Chlorwasserstoffsäure thut.)

f. *Sogenannte Flechtensäuren.*

Es stand mir von diesen Säuren kein anderer Repräsentant zu Gebote, als die von mir kürzlich dargestellte und beschriebene Phloretinsäure, die, wie ich zeigte, sich an die Betaorsellsäure, Evernsäure und Erythrinsäure anschliesst.

Phloretinsaurer Harnstoff

ist ein in breiten glänzenden Blättern oder federförmig zerschlitzten Krystallen anschiessendes Salz, welches man

aus einer Lösung von 3 Theilen Harnstoff und 1 Theil Phloretinsäure leicht erhalten kann.

Es entspricht der Formel:

$$2(C_{18}N_{10}O_5) + C_2H_4N_2O_2 + HO.$$

0,405 Grm. Substanz gaben 0,874 Grm. Kohlensäure und 0,234 Grm. Wasser.

	Berechnet.		
C_{38}	228	59,22	58,84
H_{25}	25	6,49	6,42
N_2	28	7,27	—
O_{13}	104	27,02	—
	385	100,00	

g. *Gerbsäuren.*

Eichengerbsäure, Chinovagerbsäure konnten nicht mit Harnstoff verbunden werden. Säuren, die nur amorphe Salze zu bilden im Stande sind, wie die genannten, mag wohl überhaupt das Vermögen abgehen, Harnstoffsalze zu bilden.

Gallussaurer Harnstoff.

Ist viel leichter und schöner darzustellen, als alle bisher beschriebenen gallussauren Salze. Er schiesst gleich nach dem Erkalten warmer Lösungen von $2^1/_2$—3 Theilen Harnstoff auf 1 Theil Gallussäure in grossen, fast zolllangen, oft sehr starken Prismen des klinorhombischen Systems an, und so vollständig, dass die Mutterlaugen nur noch eine Spur liefern.

Eine wesentliche Bedingung seiner Bildung ist nur, dass Harnstoff im Ueberschuss vorhanden sei.

2 Theile Harnstoff auf 1 Theil Säure lassen neben etwas Salz noch freie Gallussäure auskrystallisiren. Nimmt man noch weniger Harnstoff, so erhält man zunächst nur Gallussäure-Krystalle, obwohl das äquivalente Verhältniss der Formel nach durch 1 Theil Harnstoff: 2,2 Gallussäure ausgedrückt wird.

Es wurde aber auch bemerkt, dass, wenn die Harnstoffmenge nicht zureichte, so dass anfangs nur Gallussäure auskrystallisirt war, und diese in der Lauge mehrere Tage lang stehen gelassen wurde, nach und nach die

kugelförmigen Büschel der Gallussäure wieder verschwanden, und an ihre Stelle kleine, sehr wohl ausgebildete Krystalle von der Grundform des klinorhombischen Systems traten, die an Umfang zunahmen, und schliesslich fast erbsengross wurden.

Sie zeichnen sich aus durch ihre regelmässig entwickelte Form, und das starke Lichtbrechungsvermögen, was sie, namentlich so lange sie klein sind, haben. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie identisch mit den vorigen.

Löst man den gallussauren Harnstoff auf, und versucht ihn umzukrystallisiren, so erstarrt bald die ganze Flüssigkeit zu den voluminösen feinen Krystallen der Gallussäure, und man erhält niemals sofort dasselbe Salz wieder. Es muss also auch beim blossen Umkrystallisiren noch etwas Harnstoff zugesetzt werden. Thut man das in der Kälte, so erscheinen wieder die zuletzt erwähnten glänzenden Krystalle des Salzes.

Der gallussaure Harnstoff ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; er schmilzt, entwickelt Ammoniak, brennt dann mit Flamme. Quecksilberchlorid bringt in seiner Lösung einen gelbrothen, flockigen Niederschlag hervor; sonst verhält er sich gegen die meisten Reagentien wie reine Gallussäure. Die Analyse ergiebt die Formel:

$$C_{14}H_6O_{10} + C_2H_4N_2O_2.$$

I. 0,331 Grm. Substanz gaben 0,4986 Grm. Kohlensäure und 0,1336 Grm. Wasser.

II. 0,3989 Grm. Substanz gaben 0,6156 Grm. Kohlensäure und 0,1735 Grm. Wasser.

III. 0,300 Grm. Substanz verbrauchten 52,2 C. C. Lauge auf 20 C. C. Säure.

IV. 0,5068 Grm. Substanz verbrauchten 31,8 C. C. Lauge auf 15 C. C. Säure.

	Berechnet.		Gefunden.			
C_{16}	96	41,74	41,08	42,08	—	—
H_{10}	10	4,34	4,48	4,80	—	—
N_2	28	12,17	—	—	12,23	12,01
O_{12}	96	41,75	—	—	—	—
	230	100,00				

Wenn die Catechusäure, wie mehrfach ausgesprochen wurde, der Gallussäure analog wäre, so lag es nahe, zu vermuthen, dieselbe werde eine ähnliche Verbindung liefern, und es würde daraus möglich gewesen sein, ihr Aequivalent, welches noch sehr verschieden angenommen wird, festzustellen. Allein Catechusäure, nach der letzthin von Neubauer beschriebenen Methode dargestellt*), lieferte weder in alkoholischer noch wässriger Lösung ein solches Salz; die Säure krystallisirte zuerst, in der Mutterlauge blieb der Harnstoff. Mit denselben negativen Resultaten habe ich die Darstellung des pyrogallussauren und des cetrarsauren Harnstoffes versucht.

Alle diese, zur Sauerstoffaufnahme und einer Art Humificirung bei Gegenwart von Alkalien so geneigten Säuren halten sich in einer Harnstofflösung in lose bedeckten Gefässen lange Zeit unverändert, und werden erst nach langer Zeit etwas bräunlich.

Es lässt sich in Erwägung des so übereinstimmenden chemischen Verhaltens der Pyrogallussäure, Catechusäure, Cetrarsäure (und vielleicht des Chinons), vermuthen, diese vier Körper seien Glieder einer Reihe. Sie haben, so weit man sie bis jetzt kennt, gemein: die Unfähigkeit, krystallisirte Salze zu bilden, die momentane Veränderung durch Ammoniak und Alkalien bei Zutritt der Luft, die Reductionsfähigkeit für Lösungen der leicht desoxydirbaren Metalloxyde.

Die Färbung der Lösungen von Eisensalzen, ihr Verhalten gegen Chlor, Vitriolöl, Lösungen der alkalischen Erden, Leimlösung etc. ist sehr ähnlich. Ihre Formeln weisen aus, dass sie wenigstens H und O zu gleichen Aequivalenten enthalten.

---

*) Ann. d. Chemie. Bd. XCVI, S. 337. Dies. Journ. LXVII. 257.

$C_{12}H_6\,O_6$ Pyrogallussäure,
$C_{18}H_{10}O_{10}$ Catechusäure (Laurent)*),
$C_{34}H_{15}O_{15}$ Cetrarsäure**),
$C_{12}H_4\,O_4$ Chinon.

XIV.
Ueber das Glykol.

Von

Wurtz.

(Aus den Ber. d. Berl. Akad. d. W.)

Es ist mir gelungen, einen Körper darzustellen, der die Mitte hält zwischen dem Alkohol und dem Glycerin, und den ich deshalb Glykol nenne. Er wird künstlich aus ölbildendem Gas erzeugt, und zwar auf folgende Weise.

Aethylen- (Elayl-) Jodür ($C_4H_4J_2$) wird mit 2 Aequiv. essigsaurem Silberoxyd trocken vermischt. Sogleich entsteht eine heftige Reaction, die neben anderen Zersetzungsprodukten einen neutralen flüssigen Körper giebt, das zweifach-essigsaure Glykol. Es entsteht durch doppelte Wahlverwandtschaft nach folgender Weise:

$$C_4H_4J_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ Ag\end{matrix}\right\} O_2 = 2AgJ + \left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\} O_4;$$

*) Die letzten Analysen der Catechusäure führten Neubauer zu den Formeln $C_{17}H_9O_7$ für die getrocknete, und $C_{17}H_{12}O_{10}$ für die wasserhaltige Substanz. In allen aber ist der gefundene Wasserstoffgehalt kleiner als der berechnete, der Kohlenstoffgehalt meistens grösser.

**) Knop und Schnedermann (dies. Journ. XXXVI, p. 113) gaben ihr die Formel $C_{34}H_{16}O_{15}$; die obige aber stimmt mit den gefundenen Resultaten eben so gut:

	Berechnet.			Gefunden.		
C_{34}	60,05	C_{34}	60,17	60,25	60,06	60,05
H_{16}	4,69	H_{15}	4,42	4,63	4,64	4,71
O_{15}	35,26	O_{15}	36,41	—	—	—
	100,00		100,00			

Es wird durch Destillation gewonnen, denn es ist ohne Zersetzung flüchtig. Im reinen Zustande stellt es eine wasserhelle, ganz neutrale, geruchlose Flüssigkeit dar.

Es siedet bei 185⁰; seine Dämpfe haben einen schwachen Essiggeruch. Es ist schwerer als Wasser, in welchem es in grossen Tropfen niedersinkt. Kali zersetzt dasselbe durch eine wahre Verseifung in essigsaures Kali und Glykol. Viel Wasser, Alkohol und Aether lösen es auf.

Seine Zusammensetzung wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_4H_3O_3 \end{matrix}\right\} C_4H_4O_2$$

je nachdem man für das essigsaure Aethyl die Formeln

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder} \quad C_4H_3O_3,\ C_4H_5O$$

annimmt.

Um das Glykol aus dem essigsauren Glykol darzustellen, wird letztere Verbindung mehrere Stunden im Oelbade mit 2 Aequivalenten frisch geschmolzenem und gepulvertem Kalihydrat bei 180⁰ erwärmt und dann bei 250⁰ destillirt. Das Glykol geht dann in flüssigen Tropfen über. Es stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die bei 195⁰ siedet und unzersetzt übergeht.

Ihre dickflüssige ölige Constitution erinnert an die des Glycerins, eben so ihr süsser Geschmack. Sie löst sich in allen Verhältnissen im Alkohol und im Wasser auf.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = C_4H_6O_4$. Glykol unterscheidet sich also vom Alkohol nur durch 2 Aequival. Sauerstoff.

Alkohol nimmt, um Essigäther zu bilden, die Elemente von *einem* Atom Essigsäure unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser auf.

Glykol nimmt, um Glycol-Diacetat zu bilden, die Elemente von *zwei* Atomen Essigsäure unter Ausscheidung von 4 Aequivalenten Wasser auf.

Alkohol ist *einatomisch,*
Glykol ist *zweiatomisch,*
Glycerin ist *dreiatomisch.*

Setzen wir für diese drei essigsauren Verbindungen folgende Formeln:

1) $C_4H_3O_3, C_4H_5O$

2) $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_4H_3O_3 \end{matrix}\right\} C_4H_4O_2$

3) $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_4H_3O_3 \\ C_4H_3O_3 \end{matrix}\right\} C_6H_5O_3$

so stellt sich hier zum ersten Male in der organischen Chemie das in der anorganischen angenommene Grundgesetz heraus: „dass die Anzahl der Aequivalente einer Säure, die eine Base sättigt, in einem einfachen Verhältnisse zum Sauerstoff der Base steht."

Alle Silbersalze werden durch Aethylenjodür zersetzt. Diese Methode wird eine grosse Anzahl neutraler Körper liefern, die in der Mitte stehen zwischen Aethern und fetten Körpern.

Propylenbromür $C_6H_6Br_2$ wirkt auf essigsaures Silberoxyd und liefert das essigsaure Propylglykol.

$$\begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_4H_3O_3 \end{matrix} C_6H_6O_2$$

aus welchem durch Kali das Propylglykol selbst, $C_6H_8O_4$, wird erhalten werden.

Acetal ist ein gemischter Aether des Glykols. Seine rationelle Zusammensetzung kann durch die Formel

$$\begin{matrix} C_4H_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix} O_4$$

ausgedrückt werden. Ich habe gefunden, dass bei der Bereitung des Aldehyds nach Liebig's Methode Acetal sich in nicht unbedeutender Menge bildet.

Ferner habe ich die Verbindungen

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_4 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

dargestellt. Ich habe sie durch Destillation von Gemischen aus Alkohol, Holzgeist, Mangansuperoxyd, Schwefelsäure und Wasser erhalten.

Es sind ätherartige, wohlriechende Flüssigkeiten, die sich vom gewöhnlichen Aether dadurch unterscheiden, dass sie durch Kali nicht zersetzt werden.

XV.

Ueber das Tantal und seine Verbindungen mit Chlor und Brom.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad.)

Zur Darstellung des *metallischen Tantals* diente die Verbindung des Fluortantals mit Fluornatrium, von welcher drei Theile mit einem Theile Natrium, in einem gut bedeckten eisernen Tiegel geschichtet, erhitzt wurden. Bei dunkler Rothgluth wurde derselbe, als die Einwirkung des Natriums auf das Salz erfolgte, plötzlich stark glühend. Es wurde dann nur noch kurze Zeit mit der äusseren Erhitzung fortgefahren und der Tiegel schnell erkaltet. Der Inhalt desselben war eine schwarze Masse, aus der, in Wasser gebracht, sich ein schwarzes Pulver absondert, das mit Wasser ausgewaschen werden muss, so lange dasselbe noch Salz auflöst; endlich aber mit sehr verdünntem Weingeist vollkommen ausgesüsst wird.

Das schwarze Pulver ist metallisches Tantal, aber gewöhnlich nicht von vollkommener Reinheit. Es enthält saures tantalsaures Natron, mit welchem es weniger verunreinigt ist, wenn man bei der Bereitung eine schützende Decke von Chlorkalium angewandt hat.

Berzelius hat im Wesentlichen dieselbe Methode der Bereitung des Tantals angewandt. Nach ihm indessen ist dasselbe kein Leiter der Elektricität, während das von mir dargestellte Metall, obgleich es nicht ganz rein war,

die Elektricität sehr gut leitet. An der Luft erhitzt, verbrennt es zwar mit lebhaftem Glanze, oxydirt sich aber doch etwas schwer und nur durch öfteres Umrühren mit einem Platindraht während des Glühens zu weisser Tantalsäure. Von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und selbst von Königswasser wird es nicht angegriffen, selbst nicht durch längere Berührung und durch längeres Kochen, wie das auch schon Berzelius bemerkt hat. Mit Fluorwasserstoffsäure erhitzt wird es langsam und zum Theil unter Gasentwicklung gelöst; es bleibt aber auch nach längerem Erhitzen ein graulicher Rückstand hartnäckig ungelöst. Hat man aber das Tantal mit Fluorwasserstoffsäure übergossen und fügt dann Salpetersäure hinzu, so erfolgt bei Erhitzung eine schnelle Lösung unter Entwicklung von rothen Dämpfen. Von Schwefelsäure, auch selbst von concentrirter, wird das Tantal auch nicht beim Erhitzen gelöst. Durch längeres Schmelzen indessen mit saurem schwefelsauren Kali wird es zu Tantalsäure oxydirt.

Berzelius fand, dass das von ihm dargestellte Tantal durch Verwandlung in Tantalsäure durchs Glühen an der Luft eine Gewichtszunahme von 17,0, 15,84 und 15,33 p. C. erhielt. Hiernach würde die Tantalsäure 14,53, 13,69 und 13,29 p. C. Sauerstoff enthalten, während er selbst aber nur 11,51 p. C. darin annimmt. Er schreibt die grössere Gewichtszunahme der Gegenwart des Kiesels in seinem Tantal zu. Von dem von mir dargestellten Tantal nahmen 100 Theile beim Glühen nur 12,81 Theile Sauerstoff auf. Das entspricht einem Gehalt von 11,36 p. C. Sauerstoff in der Tantalsäure, was zwar mit der Annahme von Berzelius mehr übereinstimmt, als dessen eigene Versuche, aber ein noch etwas unreineres Tantal voraussetzt, denn ich werde später zeigen, dass der Sauerstoffgehalt der Säure ein weit grösserer ist, als Berzelius ihn festgestellt hat.

Wird über das metallische Tantal Chlorgas geleitet, so findet zwar bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, aber beim gelinden Erwärmen erglüht das Metall im Chlorgase und kann als Tantalchlorid abdestillirt

werden, während eine oft nicht unbeträchtliche Menge von saurem tantalsauren Natron zurückbleibt, welches die Verunreinigung des Metalls ausmachte. Hiervon ist ein geringer Theil durch die Einwirkung des Chlorgases in Chlornatrium verwandelt worden.

Man kann das Tantal aus der Tantalsäure zu Metall reduciren, wenn man über das bis zur Rothgluth erhitzte tantalsaure Natron Phosphordämpfe leitet. Das Salz wird dadurch ganz schwarz, und wenn man nach dem Erkalten die schwarze Masse mit Wasser behandelt, so wird durch dasselbe phosphorsaures Natron aufgelöst. Aber dieses Tantal ist, ungeachtet seiner tief schwarzen Farbe, mit sehr vielem sauren tantalsauren Natron verunreinigt, so dass es ungefähr nur 6 bis 7 p. C. reines Metall enthält, und daher auch ein Nichtleiter der Elektricität ist.

Wenn man Tantalsäure oder Tantalchlorid bei erhöhter Temperatur mit Ammoniakgas behandelt, so erhält man nicht metallisches Tantal, sondern wie ich später ausführlicher erörtern werde, Stickstoffverbindungen.

Was die Bereitung des *Tantalchlorids* betrifft, so hat der Verf. schon in früheren Abhandlungen über dieselbe sich ausführlich geäussert, und auch erwähnt, dass man bei der Darstellung desselben aus einem Gemenge von Tantalsäure und von Kohle vermittelst Chlorgas häufig auch die Bildung von flüssigem Zinnchlorid bemerkt, wenn die Tantalsäure nicht vorher auf das sorgfältigste vom Zinnoxyd gereinigt worden ist, was nur durch Schmelzen mit einem Gemenge von Schwefel und von kohlensaurem Natron, und nicht durch blosses Digeriren mit Schwefelammonium bewerkstelligt werden kann.

Die Analysen des Tantalchlorids haben nicht so übereinstimmende Resultate gegeben, wie es wohl wünschenswerth gewesen wäre, um aus ihnen das Atomgewicht des Tantals mit grosser Sicherheit bestimmen zu können. Es sind mehrere Ursachen, welche einer grossen Genauigkeit im Wege stehen. Flüchtige Chloride von festem Aggregatzustande, besonders wenn sie von einer voluminösen Beschaffenheit sind und nicht leicht zu Krystallen anschiessen, geben bei der Untersuchung ihrer Zusammen-

setzung nie so genaue Resultate, wie flüchtige flüssige Chloride oder feste Chloride von einer deutlich krystallinischen Beschaffenheit. Sie enthalten oft einerseits sehr kleine Mengen von überschüssigem Chlor, das schwer durch ein langes Darüberleiten von atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur fortgenommen werden kann, andererseits oft etwas Acichlorid.

Der Verf. nimmt nicht als Mittel aller, sondern nur als Mittel von den wenigen Versuchen, welche die grösste Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit für sich haben, an, dass das Tantalchlorid im Hundert besteht aus:

Tantal	49,25
Chlor	50,75
	100,00

Die Zusammensetzung der Tantalsäure ist dann:

Tantal	81,14
Sauerstoff	18,86
	100,00

Diese Bestimmung weicht indessen sehr von der von Berzelius ab, nach welcher die Zusammensetzung der Tantalsäure im Hundert ist:

Tantal	88,49
Sauerstoff	11,51
	100,00

Berzelius hat die Zusammensetzung der Tantalsäure aus der des Schwefeltantals bestimmt. Der Verf. wird indessen später bei seinen Untersuchungen über das Schwefeltantal zeigen, dass Berzelius sich in seinen Schlüssen geirrt hat, während seine Versuche vollkommen mit denen des Verf. übereinstimmen.

Was die atomistische Zusammensetzung der Tantalsäure betrifft, so ist der Verf. lange mit sich darüber uneinig gewesen. Berzelius nahm in der Tantalsäure 3 Atome Sauerstoff gegen 2 Atome des Metalls an, aber aus mehreren Gründen, die der Verf. umständlich in seiner Abhandlung entwickelt, glaubt er sich berechtigt, die Tantalsäure als aus 2 At. Sauerstoff gegen 1 At. Metall bestehend anzunehmen, wodurch namentlich die Zusammensetzung der meisten Verbindungen sich sehr befriedigend

erklären lässt. Das Atomgewicht des Tantals wird dadurch 860,26.

Das *Tantalbromid* wird auf eine ähnliche Weise wie das Chlorid erhalten. Es ist gelblich, doch nur wenn es vom überschüssigen Brom, das ihm eine mehr braune Farbe mittheilt, befreit worden, was etwas schwierig ist.

Ein *Jodid des Tantals* lässt sich indessen nicht auf eine ähnliche Weise wie das Chlorid und Bromid bereiten. Auch durch Zusammenschmelzen von Jod mit metallischem Tantal konnte es nicht dargestellt werden.

XVI.
Ueber Gewinnung von Vanadin aus den Joachimsthaler Uranerzen.

Von

Karl Ritter von Hauer.

(Im Auszuge aus dem Märzhefte des Jahrgangs 1856 der Sitzungsberichte der math.-naturw. Classe der kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XX, S. 37.)

Ich erhielt durch Herrn Adolph Patera eine kleine Partie vanadinsauren Ammoniaks, welches derselbe bei der Umarbeitung einer Quantität unreinen Urangelbs gewonnen hatte. Das Uransalz, welches umgearbeitet werden musste, enthielt als hauptsächliche Verunreinigung arsensaures Uranoxyd. Zur Abscheidung dieses wendete Patera folgendes Verfahren an: Es wurde zur Lösung des Salzes weniger Schwefelsäure zugesetzt, als zur Aufnahme der ganzen Menge desselben erforderlich war; hiebei blieb ein Theil des blassgelben arsensauren Uranoxyds ungelöst zurück. Hierauf wurde die Lauge vorsichtig mit Soda gesättigt und nur so viel überschüssige Soda weiter hinzugesetzt, um das anfänglich niederfallende Uranoxyd wieder aufzulösen. Dadurch blieb der andere Theil des noch darin

enthalten gewesenen arsensauren Uranoxyds ungelöst zurück. Die Mengen arsensauren Uranoxyds nun, welche bei der Lösung in Schwefelsäure und nach dem Zusatze von Soda ungelöst zurückblieben, gaben eine sehr deutliche Reaction auf Vanadin, was vermuthen liess, dass sich in diesen Rückständen eine hinreichende Quantität davon concentrirt habe, um einen Versuch der Gewinnung lohnend erscheinen zu lassen. Das vanadinhaltige arsensaure Uranoxyd wurde demnach getrocknet und gepulvert, hierauf mit 10 bis 15 p. C. Soda und 1 bis 2 p. C. Salpeter geröstet, die geröstete Masse aber mit heissem Wasser ausgelaugt, wodurch sich arsensaures und vanadinsaures Alkali auflösten. Aus dieser Lösung schied Patera die Arsensäure mittelst Magnesialösung und Ammoniak, und fällte endlich die Vanadinsäure, als vanadinsaures Ammoniak, durch Einlegen eines Stückes Salmiak in die Lösung. Ich prüfte dieses Salz auf seine Reinheit, und fand es nur mit etwas Kieselsäure und Uranoxyd verunreinigt.

Herr Patera stellt eine fernere ergiebigere Gewinnung von Vanadin in Aussicht.

Bei der ersten Einrichtung der fabrikmässigen Darstellung des Urangelbs (dies. Journ. LXI, pag. 397) wurde das Uranpecherz mit circa 15 p. C. Kalk geröstet, und das Röstprodukt gleich unmittelbar mit Schwefelsäure behandelt. Auf diese Weise wurde das Uran wohl hinreichend rein gewonnen, doch ging das in den Erzen enthaltene Vanadin dabei verloren, es wurde nämlich in alle erhaltene Produkte zerstreut und dadurch so ins Weite gebracht, dass es kaum die Mühe lohnte, es zu gewinnen. Ausserdem hatte es den Nachtheil, dass bei arsenhaltigen Uranerzen die Arsensäure nur unvollkommen entfernt wurde, da ein Theil derselben beim Urangelb blieb, so dass manchmal eine neuerliche Umarbeitung zur Reinigung erforderlich war. Patera versuchte es mit Vortheil, beiden Uebelständen dadurch abzuhelfen, dass er beim Rösten statt Kalk Soda und etwas Salpeter anwandte, und das geröstete Erz mit heissem Wasser auslaugte. Wenn im Erze viele Arsen- und Schwefelverbindungen vorkommen, so muss man natürlicher Weise dieselben durch Vorrösten

möglichst entfernen, sonst reicht die genannte Sodamenge nicht aus. Die durch Auslaugen des gerösteten Erzes mit heissem Wasser erhaltene Lösung enthält vanadinsaures, molybdänsaures und arsensaures Alkali mit etwas Kieselsäure. Das Uran bleibt als Uranoxyd-Natron, und wenn Kalk im Erze vorhanden war, wie dies beinahe immer der Fall ist, bleibt derselbe theilweise mit Uranoxyd verbunden in dem vom Wasser ungelösten Rückstand, der dann auf das Uransalz weiter verarbeitet wird.

Das Vanadin kann aus der Lösung leicht und ohne beträchtliche Kosten als vanadinsaures Ammoniak gewonnen werden, nachdem die Arsensäure als arsensaure Ammoniak-Talkerde entfernt wurde. Das Molybdän hat geringeren Werth und wurde daher nicht weiter berücksichtigt.

Das Vanadin ist im Uranpecherz bekanntlich schon von Svanberg nachgewiesen worden. Wöhler schrieb den Vanadingehalt des Erzes dem rothen Kalkhaloïd zu, welches das Pecherz fast immer begleitet. Patera untersuchte mehrere solcher dunkler und lichter gefärbter Kalke, welche das Uranerz hier in grossen Massen begleiten, ohne jedoch eine Spur Vanadin darin zu finden.

Das Molybdän war bisher in den Joachimsthaler Erzen nicht beobachtet worden. Es gelang Patera, dasselbe in den verschiedenen Produkten bei der Urangelbbereitung nachzuweisen.

Aus der hier angeführten Mittheilung Herrn Patera's geht hervor, dass es nur einer kleinen, mit unbedeutenden Auslagen verbundenen Modification in der currenten Manipulation bei der Urangelberzeugung bedarf, um das in den Joachimsthaler Erzen gleichzeitig vorkommende Vanadin zu gewinnen. Es ist sogar das zu diesem Behufe einzuleitende Verfahren ein für die Erzielung reinen Urangelbs günstigeres, und macht ein nachheriges Umarbeiten, wie es zu wiederholten Malen erforderlich war, gänzlich entbehrlich. Die Arsensäure lässt sich nämlich, wie angeführt wurde, durch das Auslaugen des Röstproduktes gleich anfangs gänzlich entfernen.

XVII.
Ueber einige neue Verbindungen des Cadmiums.

Von

Karl Ritter von Hauer.

Aus dem Märzhefte des Jahrganges 1856 der Sitzungsber. der mathem.-naturw. Classe der kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XX, S. 40.

Es ist mir neuerlich gelungen, eine zweite Doppelverbindung der Chlorsalze von Cadmium und Nickel darzustellen, welche vermöge ihrer chemischen Zusammensetzung in die erste Gruppe der früher von mir beschriebenen Doppelverbindungen des Chlorcadmiums gehört*). Dieses Salz krystallisirt in grossen, dunkelgrünen, rhombischen, kurzen Säulen von ausgezeichneter Schönheit, die weit weniger zerfliesslich sind, als einige der hierher gehörigen Verbindungen. Auch zeigt es keine Neigung zum Verwittern, sondern erhält sich unverändert an gewöhnlicher Zimmerluft.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$2NiCl + CdCl + 12HO.$$

Analyse des lufttrocknen Salzes.

0,679 Grm. gaben 0,873 Grm. Chlorsilber = 31,78 p. C. Chlor.

0,928 Grm. gaben 0,209 Grm. Nickeloxyd = 17,72 p. C. Nickel.

0,877 Grm. verloren durch Erhitzen 0,294 Grm. = 33,52 p. C. Wasser.

	Theorie.		Versuch.
2 At. Ni	59,2	17,97	17,72
1 „ Cd	56	17,00	16,98
3 „ Cl	106,2	32,24	31,78
12 „ HO	108	32,78	33,52
2NiCl+CdCl+12HO	329,4	99,99	100,00

*) Dies. Journ. LXVIII, 385.

Die Darstellung gelingt leicht, wenn man ein der Formel entsprechendes Aequivalentenverhältniss der beiden einfachen Salze vermengt und die wässrige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es geschieht zumeist, dass anfangs eine kleine Menge des Salzes von der Form

$$NiCl + 2CdCl + 12HO$$

anschiesst. Nach Entfernung dieses giebt die Mutterlauge die gewünschte Verbindung. Durch einen kleinen Ueberschuss aber von Nickelchlorür bei dem anfänglichen Mischungsverhältniss wird die Bildung der letzteren Verbindung verhindert.

Die Darstellung eines entsprechenden Kobaltsalzes gelang nicht, was um so auffallender ist, da die mit dem ersten Nickelsalze $NiCl + 2CdCl + 12HO$ isomorphe Kobaltverbindung $CoCl + 2CdCl + 12HO$ leicht zu erhalten ist.

Brombaryum mit Bromcadmium.

Vermengt man die wässrigen Lösungen dieser beiden Verbindungen und überlässt das Gemisch der freiwilligen Verdunstung, so erhält man ein Doppelsalz, welches nach der Formel:

$$BaBr + CdBr + 4HO$$

zusammengesetzt ist. Es bildet grosse, farblose, glänzende Krystalle von der Form des von mir beschriebenen, in gleicher Weise zusammengesetzten Chlorsalzes:

$$BaCl + CdCl + 4HO$$ *)

Analyse des lufttrocknen Salzes.

1,033 Grm. gaben 1,225 Grm. Bromsilber = 50,43 p. C. Brom.

1,088 Grm. gaben 0,400 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,59 p. C. Baryum.

1,000 Grm. verlor durch Erhitzen 0,108 Grm. = 10,80 p. C. Wasser.

		Theorie.		Versuch.
1 Atom	Ba	68,5	21,37	21,59
1 „	Cd	56	17,47	17,18
2 „	Br	160	49,92	50,43
4 „	HO	36	11,23	10,80
BaBr+CdBr+4HO		320,5	99,99	100,00

*) Dies. Journ. LXVIII, 385.

Um vollkommen reine, farblose Krystalle zu erhalten, bedarf es einiger Vorsichtsmassregeln. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung an der Luft findet eine theilweise Zersetzung des Brombaryums statt, und zwar in einem grösseren Maasse, wenn ein Ueberschuss desselben vorhanden ist. Die Lösung wird dadurch intensiv gelbroth gefärbt, und auch die anschiessenden Krystalle erscheinen verunreinigt. Es ist daher gut, die Lösung unter der Evaporationsglocke neben Schwefelsäure verdunsten zu lassen. Dennoch gelingt es zumeist nicht, gleich das erste Mal ganz reine Krystalle zu erhalten. Man löst daher dieselben in wenig heissem Wasser, filtrirt und lässt die Lösung neuerdings unter Abhaltung der atmosphärischen Luft verdunsten. Das Salz selbst ist vollkommen luftbeständig, und erleidet keine Zersetzung, wie sie in der Lösung stattfindet.

Diese Doppelverbindung, so wie die früher von mir untersuchten*) hierher gehörigen zwei Bromsalze:

$$KBr + 2CdBr + HO$$

$$2KBr + CdBr$$

zeigen, dass sich in den Doppelverbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen das Chlor durch Brom substituiren lasse; man erhält dadurch Salze von gleichen Aequivalentverhältnissen und gleicher Krystallgestalt Die drei hier angeführten Verbindungen bilden demnach den Ausgang einer neuen Reihe von Doppelverbindungen, in welchen Bromcadmium dieselbe Rolle spielt, wie Chlorcadmium in den zahlreiehen Salzen, welche es bildet. Ich benenne diese Reihe von Bromverbindungen des Cadmiums „Bromcadmiate". Die hier angeführten Bromsalze machen gleichzeitig die drei Gruppen, in welche auch diese Salze, gleich den Chlorsalzen, vermöge ihrer chemischen Constitution zerfallen, ersichtlich, indem $2KBr + CdBr$ den Typus der *Bromhemicadmiate*, $BaBr + CdBr + 4HO$ denjenigen der *Brommonocadmiate* und $KBr + 2CdBr + HO$ jenen der *Brombicadmiate* repräsentirt.

*) Dies. Journ. LXVIII, p. 399.

XVIII.

Notizen.

1) *Ueber den Kalkgehalt der Seide und dessen nachtheiligen Einfluss beim Entschälen.*

Von Guinon.

(Compt. rend. t. XLII. 1856. (No. 5.) pag. 239.)

Seit mehreren Jahren bemerkte man, dass Seidenstoffe von hellen Farben, besonders Taffete bald nach ihrer Fabrikation eine grosse Anzahl von dunkeln Punkten oder Flecken bekommen. Diese sind anfangs sehr klein und kaum sichtbar, werden aber beim Calandern grösser und verringern den Werth der Stoffe bedeutend, selbst wenn die Flecken mit Terpenthinöl oder anderen Lösungsmitteln fettiger Stoffe weggenommen worden sind.

Die Lyoner Fabriken hatten darunter bedeutend zu leiden, weshalb der Verf. die Ursache dieses Fleckigwerdens untersuchte.

Er beobachtete, dass sich in Folge des Entschälens der Seide auf derselben immer eine Kalkseife bildet, selbst wenn man destillirtes Wasser und die beste Seife dazu verwendet. Dies führte den Verf. darauf hin, Versuche mit roher Seide auf etwaigen Kalkgehalt zu machen und es fand sich auch wirklich, dass Seide, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, an diese Kalk abgab, so wie auch, dass solche mit Säure ausgezogene Seide weniger Seife zum Entschälen als rohe braucht. Auch fand der Verf. in den zum Entschälen benutzten Flüssigkeiten Kalk, der nicht durch das Wasser in dieselben gebracht wurde.

In folgenden Seidensorten wurde durch Ausziehen mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure ein Gehalt an Kalk im Kilogrm. gefunden:

Französische gelbe Trama	0,49	Grm.	Kalk,
„ weisse Rohseide	0,44	„	„
Chinesische Seide	0,30	„	„
„ S. (andere Sorte)	0,48	„	„
Bengalische gelbe Seide	0,42	„	„
Seide von Tussah	0,79	„	„

Auch durch Ausziehen mit Essigsäure wurden ähnliche Resultate erhalten.

Die so beträchtliche Menge des Kalks bewirkt die Zersetzung der zum Entschälen der Seide angewendete Seife und es gehen dabei 25 p. C. Seife verloren.

Der Kalk ist in der Seide nicht als phosphorsaures Salz vorhanden, da er durch Essigsäure ausgezogen wird und der Glührückstand des Auszugs Aetzkalk enthält.

Der Verf. ist der Ansicht, dass er den Bestandtheil einer Verbindung bilde, die sich bei der Organisation der Seidensubstanz erzeugt. Es ergiebt sich aus seinen Versuchen, dass sich beim Entschälen unter dem Einfluss der Wärme eine Kalkseife bildet, die sich zwischen den Fasern der Seide ungleichförmig ablagert, welche theils beim Calandern, theils in Folge einer freiwilligen Zersetzung die erwähnten Flecken bildet.

---

2) *Ueber Dufrenoysit, Binnit und Adular.*

Die von S. v. Waltershausen (s. dies. Journ. XLIV, pag. 444) analysirten Mineralien des Binnenthals hat Ch. Heusser (Pogg. Ann. XCVII, pag. 115) von Neuem besonders in krystallographischer Rücksicht genau untersucht und ist zu folgendem Ergebniss gekommen:

Unter den Schwefelmetallen des Binnenthals ist das Vorkommen eines im regulären System krystallisirenden Minerals ausser Zweifel. Der Verf. fand Combinationen des Oktaëders, Würfels, Granatoëders, Leucitoëders, eines Leucitoïds (a : a : $^1/_6$ a) und Pyramidenoktaëders (a : a : $^3/_2$ a). Der frische muschlige Bruch ist bräunlich schwarz, der Strich kirschroth. Ob die Zusammensetzung dieses Mine-

rals, welches Damour und Waltershausen *Dufrenoysit* nennen, $\dot{P}b_2\overset{\cdots}{A}s$ nach Damour oder $\acute{C}u\overset{''}{A}s + \acute{C}u$ nach Waltershausen sei, müssen weitere Untersuchungen über das spec. Gew. und Zusammensetzungsbestandtheile lehren.

Das zweite Schwefelmetall, bald heller bald dunkler grau bis schwarz, von muschligem Bruch und dunkelrothem Strich und äusserst spröde, kommt in 2 + 2gliedrigen Säulen und Nadeln vor, welche der Verf. *Binnit* nennt. Die Winkel der Krystalle stimmen mit den von v. Waltershausen angegebenen nicht überein und der Verf. vermuthet daher, dass des Letzteren Messungen an einem andern Mineral ausgeführt seien und doch kann er sich nicht bewogen finden, die nur etwas abweichende Farbe zwischen stahlgrau und eisenschwarz bei sonst gleichem Löthrohrverhalten und übrigen gleichen Eigenschaften als Unterscheidungsgrund zweier Mineralien gelten zu lassen, wie dies Waltershausen durch die Bezeichnung Arsenomelan und Skleroklas gethan habe. Indessen scheint uns diese Ansicht des Verf., als ob Waltershausen im Dolomit des Binnenthals drei verschiedene Schwefelmetalle beschrieben hätte, nicht richtig zu sein, vielmehr glauben wir Waltersh. Mittheilung so verstehen zu müssen:

Es giebt zwei Schwefelmetalle, davon ist das eine regulär, von Damour Dufrenoysit genannt, welchen Namen Walt. beibehält, aber ihm nicht die Bedeutung $\acute{P}b_2\overset{\cdots}{A}s$ (wie Damour) giebt, sondern nach seinen Analysen die Formel $\acute{C}u\overset{''}{A}s + \acute{C}u$ oder allgemeiner $\acute{R}\overset{''}{A}s + \acute{R}$, worin R Blei, Silber und Kupfer bedeutet; das andere Schwefelmetall ist ein zusammenkrystallisirtes Mineral aus verschiedenen Antheilen von $\acute{P}b_2\overset{\cdots}{A}s$ und $\acute{P}b\overset{\cdots}{A}s$, welches letztere isolirt noch nicht bekannt und mit dem Namen Arsenomelan belegt ist, während das Mineral $\acute{P}b_2\overset{\cdots}{A}s$ von v. Waltersh. von nun an Skleroklas genannt wird. Einen besondern Namen für dieses krystallisirte Gemenge von $\acute{P}b\overset{\cdots}{A}s$ und $\acute{P}b_2\overset{\cdots}{A}s$ hat v. Waltersh. nicht gegeben. Nach der Beschreibung der äussern Eigenschaften zu schliessen, ist der von Heusser beschriebene Binnit mit v. Waltersh.

trimetrischem Mineral, welches das eben bezeichnete Gemenge von 3,124 $\overset{,}{Pb}\overset{,,,}{As}$ und 1 $\overset{,}{Pb}_2\overset{,,,}{As}$ ist, identisch. Aber es bleibt das Widersprechende in den Messungen, das Unbestimmte über das spec. Gewicht des von Heusser untersuchten Exemplars und dessen Zusammensetzung noch aufzuklären.

Das von v. Waltershausen Hyalophan genannte Mineral aus dem Dolomit des Binnenthals hält Heusser für nichts anderes als Adular, dessen Schwefelsäuregehalt von beigemengtem Schwefelkies, Bitterspath und Schwerspath herrührt, welche sehr schwer von den Krystallen des Silicats zu trennen sind.

---

3. *Mineralanalysen.*

1. *Voigtit.* Unter diesem Namen beschreibt E. E. Schmid (Pogg. Ann. XCVII, 108) ein Mineral, welches grösstentheils verwittert in dünnen langen braunen Blättchen, fettglänzend und undurchsichtig, frisch aber in lauchgrünen, ein wenig durchscheinenden Blättern von perlmutterartigem Fettglanz vorkommt. Härte etwas über 2. Spec. Gew. 2,91. Der Fundort ist am westlichen Ende des Ehrenberges in einem dem Schriftgranit ähnlichen Granit, in welchem Feldspath vorherrscht.

Das Mineral schmilzt vor dem Löthrohr zu einem schwarzen Glas, löst sich in Borax und Phosphorsalz mit Eisenreaction, wird von Salzsäure in der Kälte angegriffen und hinterlässt einen farblosen Rückstand. Beim Glühen verliert es 9,52 p. C., als Wasser in Rechnung gebracht. Theils durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, theils durch Digestion mit Salzsäure der löslichen Bestandtheile ($\overline{\dddot{Fe}}$, $\overline{\dddot{Al}}$, $\dot{Na}$) beraubt, ergab sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

$\dddot{Si}$	33,83
$\overline{\dddot{Al}}$	13,40
$\overline{\dddot{Fe}}$	8,42
$\dot{Fe}$	23,01
$\dot{Mg}$	7,54
$\dot{Ca}$	2,04
$\dot{Na}$	0,96
$\dot{H}$	9,87
	99,07

Da das Sauerstoffverhältniss der Kieselsäure zu den Basen kein einfaches ist, so gewinnt der Verf. die Einfachheit durch die Annahme, dass, wie es auch der Versuch lehrt, während des Glühens Sauerstoff aufgenommen wird vom Eisenoxydul, und da er keine directe Bestimmung des letztern ausführen konnte, so ist er der Ansicht, dass der Wasserverlust statt 9,52 p. C. vielmehr 9,87 betrage, dass der Gehalt des Eisens an Sauerstoff im geglühten Mineral zu $^2/_3$ dem $\dot{Fe}$ angehöre und zu $^1/_3$ aus der Luft aufgenommen sei. Darnach ergeben sich die Sauerstoffverhältnisse von $\dddot{Si} : \dddot{\bar{R}} : \dot{R} : \dot{H} = 6 : 3 : 3 : 3$ und die Formel wird $\dot{R}_3\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si} + 3\dot{H}$, welche demnach die eines wasserhaltigen Magnesiaglimmers ist.

2. *Andalusit* vom Catharinenberg bei Wunsiedel (a), Robschütz bei Meissen (b) und Braunsdorf bei Freiberg (c), alle drei pfirsichblüthroth, härter als Quarz und weicher als Topas, hat Pfingsten (a. a. O.) analysirt.

Die Mineralien verlieren beim Glühen (a) 2,15, (b) 1,2, (c) 1,2 p. C. an Gewicht (was? ist nicht näher untersucht). Das spec. Gewicht ist für (a) = 3,12, (b) 3,11, (c) 3,07. Sie wurden mit der sechsfachen Menge $\dot{Na}\ddot{C}$ aufgeschlossen. Die Analyse lieferte folgendes Ergebniss:

				Sauerstoff in		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
$\dddot{Si}$	35,74	36,84	37,57	18,55	19,52	19,89
$\dddot{\bar{Al}}$	56,98	55,82	59,88	28,37	27,03	28,36
$\dddot{\bar{Fe}}$	5,71	3,22	1,33			
$\dot{Ca}$	0,15	1,09	0,61			
$\dot{Mg}$	0,20	1,14	0,17			
	98,78	98,11	99,56			

Mit Vernachlässigung der Basen $\dot{R}$ berechnet der Verf. die Formel $\dddot{\bar{Al}}_2\dddot{Si}_3$ (soll wohl heissen $\dddot{\bar{Al}}_3\dddot{Si}_2$).

XIX.
Ueber Kobaltoxydammoniak-Verbindungen.

Von

J. G. Gentele.

Genth, Claudet und Frémy (Liebig's Jahresbericht **1852** S. **502**) haben seiner Zeit, letzterer am ausführlichsten, Untersuchungen von Kobaltoxydammoniak-Verbindungen mitgetheilt, welche wissenschaftlich sehr interessant sind. Ich habe ebenfalls diese Untersuchungen vorgenommen, und gebe einstweilen die der *schwefelsauren Verbindungen*, indem ich sowohl einige neue Verbindungen, als auch einige abweichende Resultate erhalten habe, somit die Zusammensetzung derselben auf andere Weise geordnet ansehen muss.

I.

Verhalten der Lösungen von schwefelsaurem Kobaltoxydul gegen Ammoniak.

1) Versetzt man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit concentrirtem caustischem Ammoniak, oder rührt man fein gepulverte Krystalle des ersteren in letzteres, so entsteht jedesmal ein grüner Niederschlag, der sich nach und nach wieder auflöst; doch entsteht davon weniger, wenn auf einmal viel Ammoniak hinzukommt. Ein Theil dieses Niederschlags scheint sich wieder zu lösen, beträgt aber jedenfalls um so mehr, je weniger concentrirt die Lösungen sind. Werden die concentrirten zusammengegossenen Flüssigkeiten hernach mit Wasser verdünnt, so bewirkt dieses einen weiteren grünen Niederschlag, ganz von dem Aussehen des erst gebliebenen, Setzt man der concentriten Lösung, nachdem sie rasch filtrirt worden ist, ganz concentrirte Kalilösung hinzu, so entsteht ebenfalls ein grüner Niederschlag, der sich aber anders verhält, als die ersten. Die gemischten Flüssigkeiten sind anfangs gelblich, werden aber nach einigen

Stunden, wo sie sich mit einer strahligen Haut überziehen, braun; an der Oberfläche erzeugen sich einige dünne spiessige gelbliche Krystalle, aber diese werden immer braunrother, endlich purpurroth. Während das letztere Statt hat, besetzen sich die Wände des Gefässes mit demselben Salze, das fest anhängt, dessen Menge doch nie viel beträgt und etwa 14 Tage lang zunimmt. Manchmal erhält man dasselbe Salz von ganz gleicher Form olivenbraun; ein solches beschrieb auch Fremy, doch von ganz andern Eigenschaften; dann enthielt das schwefelsaure Kobaltoxydul Eisenoxydul, das sich durch Oxydation ausscheidet und das die Krystalle einschliessen. Eine bessre Methode, dasselbe darzustellen, konnte nicht ausgefunden werden.

Es sind vollkommen rechtwinkelige, purpurrothe Säulen mit geradem rechtwinkeligem Abschnitt. Sie lösen sich in Wasser gar nicht, schwer in Säuren. Schwefelwasserstoffgas zersetzt sie in Wasser zertheilt nur sehr langsam; Aetzkalilösung rascher unter Gasentwicklung. Das entwickelte Gas scheint aber kein Sauerstoffgas zu sein.

Dieses Salz A ergab folgende procentische Zusammensetzung:

Kobaltoxyd Co_2O_3	36,61
Ammoniak	14,99
Schwefelsäure	34,30
Wasser	14,10

Ich gebe ihr die Formel $2(Co_23NH_22SO_3)+C_2O_32SO_3+24HO$.

2) Der grüne Niederschlag, der bei der Vermischung der concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kobaltoxydul und Ammoniak jedesmal entsteht, so wie derjenige, der durch Zusatz von concentrirtem Aetzkali nachträglich noch in der Flüssigkeit hervorgebracht wird, wurden gleichfalls einer Untersuchung unterworfen. Ersteren bezeichne ich mit A, letzteren mit B.

Niederschlag A. Derselbe verhält sich gegen alle Reagentien genau wie der Niederschlag B, nur enthält er auch Schwefelsäure. Er verändert sich nicht beim Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, auch nicht in caustischem Ammoniak. Er wird auch an der Luft nicht gelb. Kaustiches Kali entzieht ihm die Schwefelsäure und

giebt ein ebensolches blauschwarzes Hydrat wie B, daher es bei der Berechnung auch als basisches Salz von B betrachtet worden ist. Die Analyse ergab Kobaltgehalt auf Co_8O_9 berechnet

Co_8O_9	63,42
SO_3	8,27
HO	28,31

$$= Co_2O_3, SO_3.3HO + 6(CoO2HO).$$

Glüht man die Verbindung, so bleibt ein Gemenge von $CoOSO_3$ und Co_3O_4 im Tiegel zurück; $CoOSO_3$ kann dann durch Digestion mit Wasser ausgezogen werden.

Niederschlag B. Wird der grüne Niederschlag B wohl ausgewaschen, so enthält er weder Schwefelsäure noch Ammoniak, aber eine ganz unbestimmbar kleine Spur von Kali. Bei einer Temperatur von 30° getrocknet, färbt er sich immer heller grün und endlich wird er hellgelb, er geht also in das bekannte Hydrat, Winkelblech's Oxyd, $6(CoO) + Co_2O_3$ über. Wird der frische oder gelbgewordene Niederschlag mit Aetzkali übergossen und in gelinder Wärme hingestellt, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der aber nach dem Trocknen tief blauschwarz ist, und sich nicht nur an Farbe, sondern auch an Schwere vom gewöhnlichen Oxydhydrat unterscheidet. Der grüne und der gelbgewordene Niederschlag lösen sich in verdünnten Säuren ohne alles Aufbrausen unter Rücklassung eines ebenfalls braunen Körpers, der Oxydhydrat ist, sich erst später und beim Erwärmen ebenfalls auflöst.

Den Kobaltgehalt auf Co_8O_9 berechnet, ergab dieser gelbe Niederschlag, bei 30° getrocknet, die Zusammensetzung

Co_8O_9	63,23
HO	36,77

woraus sich die Formel $Co_2O_3 + 2HO + 6(CoO, 3HO)$ nothdürftig berechnet.

Das schwarze Oxydhydrat, aus dem gelben vorhergehenden durch Behandeln mit Kali entstanden, ebenfalls bei 30° getrocknet, ergab bei gleicher Berechnung des Kobaltgehaltes auf Co_8O_9.

Co_8O_9	81,66
HO	18,34

und die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2O_3 2HO + 6(CoO, HO)$. Kali entzieht also der gelben Verbindung nur 12 At. HO und hinterlässt ein andres Hydrat derselben Kobaltoxyde.

Die Flüssigkeit, aus welcher der durch Kali hervorgebrachte Niederschlag erhalten worden war, und welche eine braune Farbe besass, setzte beim Stehen in einem warmen Zimmer ebenfalls einen braunen Niederschlag ab, der nach dem Trocknen ganz dem vorigen glich und vollständig dieselbe Zusammensetzung wie der vorhergehende ergab. Sie wurde später klar und rosenroth und setzte ein rothes schwerlösliches Salz ab, von dem jedoch nicht hinreichend zu einer Untersuchung gewonnen wurde.

4) Hat die mit schwefelsaurem Kobaltoxydul und Ammoniak in concentrirten Lösungen gemachte Mischung etwa zwei Tage gestanden, so giebt sie nun nicht mehr, wie am Anfange, durch Verdünnung mit Wasser einen Niederschlag; vielmehr kann jetzt noch eine bedeutende Menge einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul zugefügt werden, bis nun endlich wieder ein grüner Niederschlag erfolgt. Eine solche Lösung entwickelt mit Aetzkali versetzt ziemlich viel Gas, das aber nicht Sauerstoffgas ist. Wird eine einen Tag gestandene Mischung mit 80%igem Weingeist vermischt und derselben nun noch mehr schwefelsaures Kobaltoxydul zugefügt, bis ein grüner Niederschlag eintrifft, hernach filtrirt, so entsteht sofort eine sehr dunkelbraune Haut sowohl auf dem Filter als im Filtrat; sie vermehrt und erneuert sich rasch, wenn man sie an der Oberfläche stört, und sinkt in der Flüssigkeit nieder, wo es sich zeigt, dass sie aus sehr zarten biegsamen Krystallen besteht. Wo diese Haut an dem Rande des Glases hängen bleibt, oder daran gebracht wird, zerfliesst sie nach kurzer Zeit wieder in dünne Tropfen; was von den Häuten gesammelt werden konnte, wurde mit 80%igem Weingeist abgewaschen, allein nachdem derselbe abgetrocknet war, konnte ihre Zersetzung nicht mehr gehindert werden. Sie entwickelten einen starken Ammoniakgeruch und wurden eine weiche Masse. In diesem Zustande in einem Glase wohl verkorkt, war sie schon den

andern Tag wie eine gährende Substanz aufgequollen, aber blieb dann ruhig; bei einem Stehen von vier Wochen ging ihre Farbe von braun in dunkelroth über, sie war durchsichtig und krystallinisch, aber noch weich. Die frische Masse löste sich übrigens in Wasser unter Gasentwicklung, und setzte dann braune Flocken ab. Sie braust ebenfalls mit Kali auf und scheint der Flüssigkeit, in der sie enthalten ist, durch seine Anwesenheit dieselbe Eigenschaft zu ertheilen. Die rothbraune vier Wochen gestandene Masse löst sich nicht in Weingeist.

In Wasser zerrührt lässt sich ein dem Kobaltoxydhydrate ähnlich gefärbter flockiger Niederschlag abschlämmen, und es bleiben zurück zwei Salze, von denen das eine Salz A ist, das andere aber aus langen gelben Spiessen besteht. Wird das letztere in Wasser aufgelöst und filtrirt, so entwickeln sich vom Glase aus Blasen, schon bei 30°, und es entsteht noch mehr des dem Kobaltoxyde ähnlichen Niederschlags, so dass es wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben nicht gelang, dasselbe isolirt zu erhalten; übrigens entwickelt diese Lösung mit Kali versetzt bald viele Blasen, und der entstehende schwarzbranne Niederschlag steigt mit Blasen durchwebt in die Höhe.

Wird eine sehr concentrirte Mischung der Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit Ammoniak, welche 14 Tage gestanden, und Salz A abgesetzt hat, nach dieser Zeit abgegossen und unter Zusatz einer grösseren Menge Ammoniak erwärmt, so setzt sich beim Hinstellen eine klebrige theerähnliche Masse ab. Eine solche wurde durch Abgiessen der überstehenden braunen Flüssigkeit isolirt und mit Wasser übergossen. Sie verwandelte sich dadurch in einigen Tagen, indem sie vollkommen erstarrte in einen spröden leicht pulverisirbaren, pechschwarzen Körper, der nicht in Wasser löslich war, aber Schwefelsäure und Ammoniak enthielt. Dieser Körper löst sich in Säuren ohne Aufbrausen, langsam in verdünnten, aber schneller beim Erwärmen. Erhitzt man ihn in einer Glasröhre, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe, zuerst entweicht Ammoniak; der Rückstand ist ein Gemenge von Co_3O_4 und $CoOSO_3$.

Beim Behandeln mit Aetzkali bleibt ein dem Oxyd-

hydrat des Kobalts ähnlicher Körper, der beim Erhitzen ebenfalls salpetrige Säure entwickelt, und gleichfalls, wenn er mit ganz concentrirter Schwefelsäure gemischt wird.

Die Analyse dieses pechartigen Körpers B, bei welcher der Kobaltgehalt als Co_2O_3 verrechnet wurde, ergab folgende procentische Zusammensetzung.

Co_2O_3	42,65
SO_3	20,39
NH_3	15,39
HO	21,57

welches annäherungsweise die Formel für eine Zusammensetzung $2(Co_2 3NH_2 . SO_3 + 7HO) + Co_2O_3SO_3 + 7HO$ ergiebt und dies wäre ein mehr basisches Salz von ähnlicher Zusammensetzung wie in A, wo ein Atom der Amid-Base und des Oxyds mit 2 At. Schwefelsäure verbunden ist, während hier nur 1 Atom vorhanden ist.

Fremy hatte eine ähnliche theerartige Verbindung aus einer ähnlichen, wie es scheint kürzere Zeit gestandenen Flüssigkeit durch Fällen mit Alkohol erhalten, die er aus $Co_2O_3 2SO_3, 4NH_3 4HO$ zusammengesetzt angiebt. Dafür lässt sich nach meiner Weise die Formel $Co_2 3NH_2$ $SO_3 + NH_4OSO_3 + 6HO$ geben. Dieses Salz ist löslich und unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, dass es kein $Co_2O_3SO_3$, sondern an dessen Stelle NH_4OSO_3 enthält. Fremy nennt es *schwefelsaures Fuscokobaltiak.*

5) Aus einer Flüssigkeit, die wie unter 4, vierzehn Tage gestanden hatte, und von welcher das Salz A getrennt worden war, hatte sich in einigen Tagen bei einer Temperatur von 35—40° unter Verlust des Geruchs nach Ammoniak ein dem Kobaltoxydhydrat ganz ähnlicher Niederschlag, nach dem Trocknen doch mehr gelblichbraun, abgesetzt, den ich mit a bezeichne. Nach Wiederholung des Versuches wurde ein ebensolcher Niederschlag erhalten, der für sich als b untersucht wurde. Eine Flüssigkeit derselben Art wurde erst mit Weingeist gefällt, wo sich ein harzähnlicher schwarzer zäher Körper absetzte, wahrscheinlich Fremy's erwähnte Verbindung; nach dem Abgiessen von diesem Körper und Verdünnen mit Wasser setzte sich unter denselben Umständen ein ebenso gefärbter doch etwas wolligerer Niederschlag c ab. Alle Niederschläge ent-

wickelten mit Salzsäure Chlor, und a und b mit Aetzkali Ammoniakgeruch. Die Analyse ergab folgende Resultate der einige Tage bei 30° getrockneten Verbindungen; der Kobaltgehalt wurde als C_2O_3 verrechnet.

	a.	b.	c.	d.
Co_2O_3	50,27	54,83	59,39	62,50
NH_3	10,78	6,43	—	4,31
SO_3	10,12	5,21	—	6,27
HO	28,83	33,53	40,61	26,92

Will man diesen Verbindungen Formeln geben, so hat man für:

$$a)\ 2(Co_23NH_2, SO_3) + 3Co_2O_3 + 28HO$$

$$\text{oder } 2(Co_23NH_2, SO_3, 5HO) + 3(Co_2O_3 + 6HO);$$

$$\text{für b) } Co_23NH_2SO_3 + 5HO + 4(Co_2O_3 + 6HO);$$

$$\text{für c) } Co_2O_3 + 6HO;$$

woraus man mit einiger Sicherheit schliessen kann, dass es eine oder mehrere feste Verbindungen von schwefelsaurem Kobaltsesquiamid mit dem gefundenen Kobaltoxydhydrat giebt, und je nach den Umständen die eine oder andere entsteht, oder ein Gemenge mehrer, oder die Verbindung $Co_23NH_2SO_3 + 5HO$, welche in der Flüssigkeit in anderer Form, z. B. als das Fremy'sche Salz gelöst sein mag, wird durchs Erwärmen ausgeschieden es fällt zugleich das Kobaltoxydhydrat, $Co_2O_3 + 6HO$, dessen Quantitäten dann verschieden gross ausfallen, daher die Formeln nur zufällig ein einfaches Atomenverhältniss geben können, das mit der Analyse wünschenswerth übereinstimmte.

Aehnliche Niederschläge, die aber nie reines Kobaltoxydhydrat sind, geben auch die in Ammoniak gemachten Lösungen der nachfolgenden Salze, wenn sie längere Zeit warm stehen und gekocht werden. Ein solcher wurde untersucht und das Resultat ist unter d angegeben. Die Rechnung ergiebt $Co_23NH_2SO_3 + 7HO + Co_2O_3SO_3 + 7HO + 7(C_2O_33HO)$. Der Niederschlag ist aber wohl nur ein Gemenge der Verbindung $Co_23NH_2SO_3 + 7HO + Co_2O_3SO_3 + 7HO$ mit $Co_2O_3, 3HO$, wovon erstere Aehnlichkeit mit der Verbindung B sub 4. hat. Zufällige Umstände, Concentration oder Wärme scheinen zu veranlassen, dass das Oxydhydrat C_2O_33HO oder $C_2O_3, 6HO$ wird.

6) Wenn eine solche ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, woraus das Salz A herauskrystallisirt ist, der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, oder wenn man das Doppelsalz von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit schwefelsaurem Ammoniak, $CoOSO_3 + NH_4SO_3 + 6HO$, eben so mit Ammoniak behandelt, wie das schwefelsaure Kobaltoxydul, und dann die Lösung freiwillig verdunsten lässt, oder wenn man das Salz sub 7. mit Ammoniak auflöst und freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten lässt, so erhält man immer, in den zwei letzten Fällen am meisten eines granatrothen Salzes C, welches ohne grosse Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Es sind in letzterem Falle schiefwinklige 4kantige Säulen, oben schief abgeschnitten; entstehen sie aber bei der freiwilligen Verdunstung, so sind es zwar eben solche Säulen, dieselben sind aber oben, meistens an allen 4 Eckkanten zugespitzt, so dass am Ende eine kleine Pyramide entsteht. Sie sind von hochrother, wenn sie aber langsam krystallisiren, von fast weinrother Farbe.

Dieses Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in ammoniakhaltigem. Durch längeres Kochen setzt es den Niederschlag d ab, von dem sub b die Rede war; Kali fällt daraus sogleich einen dem Oxydhydrat ähnlichen Niederschlag ohne Aufbrausen, aber nicht alles Kobalt, denn eine sehr schöne tiefrothe Flüssigkeit bleibt auch bei sehr grossem Ueberschuss von Kali. Die Flüssigkeit entfärbt sich doch langsam durch Verdunsten von Ammoniak und schneller beim Kochen, was diese Verdunstung beschleunigt. Der entstehende Niederschlag ist nach dem Kochen noch kein reines Kobaltoxyd, sondern enthält Stickstoff, denn beim Glühen in einer Glasröhre entwickelt sich salpetrige Säure. Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt fällen daraus sogleich alle Schwefelsäure. Es bleibt im ersten Falle eine Chlorkobaltammoniakverbindung gelöst, welche rosenroth krystallisirt und auch Fremy untersucht hat. Sie fällt sogleich beim Zusatz vom Schwefelsäure nieder; bei Anwendung von salpetersaurem Baryt scheint das von Fremy ebenfalls unter suchte, doch auf andere Weise bereitete analoge salpeter-

saure Salz zu entstehen, denn die Flüssigkeit liefert ähnliche, eben so gefärbte Krystalle. Beim Erwärmen des Salzes längere Zeit bei 100° entweichen erst 9,66 p. C. Wasser; bei höherer Temperatur Ammoniak, dann schwefelsaures Ammoniak und zurück bleibt schwefelsaures Kobaltoxydul.

Die Analyse des Salzes C gab für 100 Theile, den Kobaltgehalt als Co_2O_3 berechnet:

Co_2O_3	24,42	24,38	
SO_3	36,12	36,04	36,75
NH_3	29,25	28,50	
HO	11,21 als Differenz		

Ich gebe ihm die Formel $Co_2 3NH_2 3NH_4OSO_3 + 4HO$. Dieses Salz hat auch Fremy untersucht und schwefelsaures Luteokobaltiak genannt; ich halte es nicht verschieden von seinem neutralen schwefelsauren Roseokobaltiak, welches dieselbe Krystallform hat, aber leicht mit grösserem Kobaltoxydgehalt gefunden wird, wenn sich während seiner Bildung, was gerne geschieht, etwas der Niederschläge mit in die Krystalle abgesetzt hat. (Fremy gab für das schwefelsaure Luteokobaltiak die Formel $Co_2O_3, 3SO_3, 6NH_3, 4HO$, und für das nach meiner Ansicht damit identische schwefelsaure Roseokobaltiak die Formel $C_2O_3, 3SO_3, 5NH_3, 3HO$.

7) Wenn eine Mischung von schwefelsaurem Kobaltoxydul und Ammoniak so lange gestanden hat, dass sie das vorhergehende Salz absetzt, und nun, oder das vorhergehende Salz mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt wird, so entsteht in derselben ein anderes Salz, was nach freiwilligem oder Abdampfen bei gelinder Wärme meist in ganz schönen Oktaëdern anschiesst, deren Grundform aber ein rhombischer Würfel ist, doch nicht viel von einem regulären Oktaëder abweichend. Dieses Salz hat in ganz kleinen Krystallen eine beinahe orangerothe, in grösseren eine granatrothe Farbe. Es löst sich viel schwerer als das vorhergehende Salz in kaltem Wasser, leichter in warmem und lässt sich ohne Zersetzung kochen; Zusatz von Ammoniak und Kochen bewirkt doch anfänglich einen geringen braunen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung giebt nach dem Verdunsten Salz C.

Concentrirtes Kali fällt es eben so wie das vorhergehende Salz, doch bleibt eine gefärbte Lösung, die sich wie die von C verhält. Bei Gegenwart von Salzsäure bildet damit Chlorbaryum sogleich neben schwefelsaurem Baryt das rosenrothe Salz, wie bei Salz C, das mit dem Baryt fällt und schwer auszuwaschen ist. Mit salpetersaurem und essigsaurem Baryt zersetzt, scheinen analoge Salze zu entstehen, während reiner schwefelsaurer Baryt fällt. Beim Erhitzen verhält sich dieses Salz wie Salz C. Sowohl dieses Salz wie alle vorhergehenden lassen sich durch Schwefelwasserstoff zersetzen, das alles Kobalt fällt. Aus angesäuerten Lösungen fällt dieses Gas jedoch kein Kobalt. Ich nenne das letztere Salz D. Dasselbe gab bei der Analyse, das Kobalt als Co_2O_3 berechnet, in 100 Theilen in lufttrocknem Zustande bei 2 Salzen:

Co_2O_3	20,27		19,81	
NH_3	21,24	22,85	21,14	21,43
SO_3	48,43		47,30	
HO	11,03		11,75	

aus welchem Resultat ich die Formel $Co_2 3NH_2SO_3 + 2(NH_4OSO_3) + 6HO$ berechne. Fremy hat dasselbe Salz erhalten, und nennt es saures schwefelsaures Roseokobaltiak, mit der Zusammensetzung $Co_2O_3, 5SO_3, 5NH_3, 5HO$, welche Formel auch mit meiner Analyse übereinstimmt. Die Differenz in beiden Analysen scheint von anhängender Schwefelsäure herzurühren.

Ich habe nur noch anzugeben, wie die angeführten analytischen Resultate erreicht wurden, welche, was die mit Fremy's Salzen übereinstimmenden Verbindungen betrifft, eben so genau zu sein scheinen, wie bei andern Verfahrungsarten. Fremy's Resultate sind mir übrigens nicht im Speciellen, nur aus Liebig's Jahresberichten bekannt geworden.

Was die in Wasser unlöslichen Verbindungen betrifft, so wurden sie zur Bestimmung des Kobaltgehalts entweder blos geglüht, und der Rückstand, der gewöhnlich aus Co_3O_4 und CoO, SO_3 bestand, ausgesüsst, und erst nach dem Glühen die vorhandene Menge Co_3O_4 gewogen, dann wurde das Waschwasser, das CoO,SO_3 enthielt, mit Kali gefällt und der geglühte Niederschlag ebenfalls als Co_3O_4

zu obigem addirt. Einige Male wurde CoO, SO_3 blos zur Trockne eingedampft und gelinde geglüht, und aus dem wasserfreien CoO, SO_3 der Kobaltgehalt berechnet, was eben so gute Resultate gab. Aus dem erhaltenen Co_3O_4 oder CoO, SO_3 wurde dann Co_2O_3 berechnet.

Aus den sämmtlichen unlöslichen Niederschlägen wurde die Schwefelsäure nach dem Lösen einer Portion in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum als schwefelsaurer Baryt erhalten und berechnet. Eben so geschah es bei den in Wasser unlöslichen Verbindungen A und B. Bei den Verbindungen, welche so viel Co_2O_3 enthalten, dass auf 1 At. Co 1 At. oder weniger SO_3 kommt, kann aus dem nach dem Glühen bleibenden Rückstand von CoO, SO_3, wenn das Glühen nicht zu lange und zu heftig fortgesetzt wird, noch sämmtliche Schwefelsäure gefunden, d. h. durch Chlorbaryum gefällt werden, worauf sich noch nachträglich der Kobaltgehalt durch Fällung bestimmen lässt.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehalts reicht es nicht aus, die Verbindungen mit Aetzkali zu kochen, d. h. zu destilliren und durch Salzsäure aufzufangen, man erhält stets ein Oxyd, das stickstoff-, wahrscheinlich amidhaltig ist. Die lösliche oder unlösliche Verbindung wurde daher mit Wasser verdünnt oder angerührt; durch die kalt gehaltene Mischung wurde Schwefelwasserstoff geleitet, bis bei den löslichen alles Kobalt gefällt war, bei den unlöslichen lange genug, so dass die Zersetzung mit Sicherheit erfolgt sein musste. Das Schwefelkobalt wurde abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, das das Ammoniak enthaltende, mit Salzsäure angesäuerte Filtrat gekocht, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, aufs neue, wo es nöthig war, filtrirt, und nun aus dem Filtrat ohne Schwierigkeit das Ammoniak durch Chlorplatin in Platinsalmiak, der erhalten wurde, berechnet. Das Atomgewicht des Kobaltes wurde zu 29,5, das von S = 16, das von O = 8, H = 1, N = 14 und Pt = 99, Cl = 35,4 angenommen.

II.

Ueber die theoretische Zusammensetzung der Kobaltammoniaksalze.

Was die theoretische Zusammensetzung der erwähnten Art von Kobalt-Ammoniak-Verbindungen betrifft, so scheint es durchaus nicht zweifelhaft, dass dieselben ein dem Oxyde Co_2O_3 entsprechendes Kobaltsesquiamid, $Co_2 3NH_2$, enthalten, wie ich in den vorhergegangenen Formeln es eingeführt habe. Alle Reactionen stimmen damit überein. Das Amid selbst scheint durch Kali aus seinen Salzen ausgeschieden werden zu können, aber es besteht nur bei Gegenwart von viel Ammoniak in der Lösung, und so wie dieses verdampft, zersetzt es sich auch. Solche Amidsalze sind auch die übrigen bis jetzt bekannten Verbindungen, die ich hier mit beiden Formeln noch anführen will.

	Fremy's Formel.		*Amidformel.*
1.	*Salpetersaures Luteokobaltiak.*		
	$Co_2O_3\,3NO_6\,6NH_3$		$Co_23NH_2, 3(NH_4ONO_5)$
2.	*Salpetersaures Fuscokobaltiak.*		
a,	$2(Co_2O_3NO_5)\,5NH_3, 4HO$	=	$Co_23NH_2, 2(NH_4ONO_5, Co_2O_3)5HO$
b,	$Co_2O_3, 2NO_5, 4NH_3HO$		$Co_23NH_2NO_5, NH_4ONO_5, 3HO.$
3.	*Salpetersaures Roseokobaltiak.*		
	$Co_2O_3, 3NO_5, 5NH_3$		$Co_2\,3NH_2NO_5, 2NH_4ONO_5, HO.$

Die Kobaltoxyd-Chlor- und Ammoniak-Verbindungen, welche Fremy theils, theils Genth und Claudet untersucht haben, lassen sich ebenfalls als Amid-Verbindungen betrachten.

Luteokobaltiak-Chlorverbindung.

$Co_2Cl_3, 6NH_3 \quad = \quad Co_23NH_2, 3NH_4Cl.$

Roseokobaltiak-Chlorverbindung.

$Co_2Cl_35NH_3, HO \quad = \quad Co_23NH_2HCl, 2NH_4Cl, HO.$

Fuscokobaltiak-Chlorverbindungen.

a, $Co_3ClO_3, NH_3, 5HO \quad = \quad CoNH_2HCl, C_2O_3, 5HO.$

b, $Co_2Cl_2O4NH_33HO \quad = \quad Co_23NH_2HCl, NH_4Cl, 4HO.$

Die metallischen Amidbasen vereinigen sich mit den Salzbildern J, Cl etc. nur unter der Form als Wasserstoffsäure oder Chlormetallen, gerade so wie die ausgemachten organischen Amide, z. B. Amylamid.

Schwieriger lässt sich die Amidtheorie auf Fremy's Oxykobaltiaksalze anwenden, welche CoO_2 enthalten sollen. Ich kann nicht umhin, dennoch dem ausgezeichneten Chemiker Fremy gegenüber meine Zweifel über das Bestehen kobaltsaurer Salze zu äussern. Bei der Schwierigkeit der Darstellung der fraglichen Salze, der geringen Menge, in der man sie erhält, möchte wohl die Entwickelung von Sauerstoffgas durch Kali nicht hinreichend genau geprüft worden sein. Eine Gasentwicklung fand ich wie erwähnt auch bei Salz A, unter gleichen Umständen, aber keine Reaction auf Sauerstoffgas. Ich halte das Gas für NGas in Folge einer Reaction von $Co_2 3NH_2$ und Co_2O_3 auf einander. Wenn man eine kleine Ungenauigkeit in den Analysen annehmen dürfte, so würden die untersuchten beiden Oxykobaltiaksalze vielleicht eben so gut das Material zu folgenden Formeln liefern.

Salpetersaures Oxykobaltiak.

$$2\,CoO_2, 2NO_5, 5NH_3\,2HO = Co_2 3NH_2, 2NH_4ONO_5, 3HO.$$

Schwefelsaures Oxykobaltiak.

$$2\,CoO_2, 2SO_3, 5NH_3, 3HO = Co_2 3NH_2, 2NH_4SO_3, 4HO.$$

Gegen die Bildung von CoO_2 spricht die Entstehungsweise dieser Salze bei spärlichem Luftzutritt zu einer Zeit, wo noch CoO in der Flüssigkeit ist; denn dass $CoOSO_3$ der Flüssigkeit, die Co_2O_3 enthält, O entzieht, sieht man daraus, dass nur gewisse Quantitäten $CoOSO_3$-Lösung zugefügt werden dürfen, wenn nicht der grüne Niederschlag entstehen soll, auch wenn noch so viel Ammoniak vorhanden ist.

Noch schwieriger sind die theils längere Zeit schon bekannten Ammoniakverbindungen, z. B. die schwefelsauren Kobaltoxydul-Ammoniakverbindungen mit der Amidtheorie in Einklang zu bringen, aber ich versuche zu

zeigen, dass diese Schwierigkeit wegfällt, wenn man das Ammoniak selbst für ein Amid erklärt, und demnach

$$2NH_3 = NH_4NH_2$$

setzt, was Ammoniumamid wäre. Man hätte dann NH_4O = Ammoniumoxyd, in das sich das Ammoniumamid bei Gegenwart von Wasser durch Sauerstoffsäuren zersetzt, und Ammoniumamid, das für sich besteht, und als welches es in manchen Ammoniaksalzen neben einer anderen Amidverbindung enthalten ist.

Folgende Exempel möchten die Anwendung dieser Theorie erläutern.

Alte Formel.		*Neue Formel.*
$CoO,SO_3 3NH_3$	=	$CoNH_2,NH_4NH_2SO_3HO$.
$CoO,NO_5 3NH_3,2HO$	=	$CoNH_2,NH_4NH_2,NO_5,HO$.
$CoJ,3NH_3$	=	$CoNH_2,NH_4NH_2HJ$.
$CoCl,3NH_3$	=	$CoNH_2NH_4NH_2HCl$.

Diese Verbindungen sind alle leicht in Wasser zersetzbar, weil es das Kobaltamid selbst ist. Es entsteht dann aus dem Kobaltamid Kobaltoxydul und Chlorammonium, $CoNH_2HCl + HO = CoO,NH_2 + H + HCl = CoO$ und NH_4Cl, und das Ammoniumamid $NH_4NH_2 = 2NH_3$ wird frei, daher die Verbindungen auf nassem Wege nicht hergestellt werden und in Wasser nicht existiren können.

XX.

Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in verdünnten Säuren.

Von

Emil Siegle.

Schon im Jahre 1847*) hatte Prof. Piria die Beobachtung gemacht, dass sich das mit Salz- oder Salpetersäure

*) *Il Cimento, anno V. 1847, pag. 257.*

angesäuerte Waschwasser, welches man bei analytischen Bestimmungen zum Auswaschen des schwefelsauren Baryts anzuwenden pflegt, in Folge einer eintretenden Präcipitation zu trüben beginnt, sobald man es mit einigen Tropfen Schwefelsäure oder einer Chlorbaryumlösung versetzt, und daraus geschlossen, dass der schwefelsaure Baryt, ganz der bisherigen Annahme entgegen, in verdünnten Säuren etwas löslich sei. Dieser Beobachtung haben seither die Chemiker, wie man aus der letzten Ausgabe des trefflichen Werkes über quantitative chemische Analyse von R. Fresenius ersieht, keine Rechnung getragen und deshalb übergab mir Prof. Piria diesen Gegenstand zu näherer Untersuchung.

Vorerst glaubte ich übrigens etliche qualitative Versuche anstellen zu müssen und bereitete mir zu diesem Behufe durch Fällung einer Lösung von krystallisirtem Chlorbaryum mit reiner Schwefelsäure eine gewisse Menge schwefelsauren Baryt, den ich dann so lange mit heissem Wasser auswusch, bis das filtrirte Waschwasser aufhörte auf Chlorüre zu reagiren, und sofort in drei gleiche Theile theilte; von diesen wusch ich den einen mit reiner, durch destillirtes Wasser auf 103° Densimeter verdünnter Salzsäure, den andern mit Salpetersäure auf 102° Dens., verdünnt, den dritten mit reiner Essigsäure von 102° Dens. Concentration. Die Flüssigkeiten wurden sowohl warm, als auch kalt angewendet. Nachdem die Waschwässer filtrirt hatten, versetzte ich sie mit einer Chlorbaryum- und einer schwefelsauren Natronlösung. Beide Reactive erzeugten eine sichtbare Trübung der Flüssigkeit, Beweis genug, dass diese drei Säuren von der bei quantitativen Bestimmungen gewöhnlich angewandten Concentration die Eigenschaft besitzen, etwas schwefelsauren Baryt zu lösen.

Bevor ich jedoch dazu schreiten konnte, die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in obigen Flüssigkeiten auch quantitativ zu bestimmen, glaubte ich noch zuvor etliche Versuche zur Erklärung einer im Laufe der so eben beschriebenen Operationen beobachteten Erscheinung anstellen zu müssen. Es liess sich nämlich vermittelst salpetersauren Silbers in den für den schwefelsauren Baryt

verwendeten Waschwässern, welche Essig- und Salpetersäure enthielten, die Anwesenheit von Chlor entdecken, und es drängte deshalb vor Allem, dem ursprünglichen Herkommen dieses Chlors auf die Spur zu kommen; dasselbe konnte indessen nur entweder von den Filtern herrühren (obgleich dieselben zuvor auf das Genaueste mit heissem Wasser gewaschen worden waren), oder konnte es auch möglicherweise im Niederschlage selbst enthalten sein. Um zu sehen, welcher von beiden Fällen sich bewahrheitete, behandelte ich die bereits mit heissem Wasser vollkommen ausgewaschenen Filter mit verdünnter Salpetersäure und erfuhr dabei, dass das Papier an diese angesäuerten Waschwässer gewisse Mengen Chlor abgab, welche durch einfache Waschungen nicht entfernt werden konnten und sich im organischen Gewebe des Papiers in einem sehr schwer bestimmbaren Zustande befinden müssen.

Auf diesen Filtern habe ich nun die obigen Versuche mit neuem schwefelsauren Baryt wiederholt und dabei gefunden, dass auch diesmal die verdünnte Salpeter- und Essigsäure, nachdem sie zum Waschen des schwefelsauren Baryts gedient hatten, Chlor enthielten. Es liefert dieser Versuch den Beweis, dass der schwefelsaure Baryt, welchen man durch Fällen einer Chlorbaryumlösung mit Schwefelsäure erhält, selbst dann noch Chlor enthält, wenn er zuvor auch auf das Pünktlichste mit heissem Wasser gewaschen wurde und dass er dasselbe nur durch saure Waschungen verliert. Es war natürlich von Interesse, auch den Zustand kennen zu lernen, in welchem dieses Chlor den schwefelsauren Baryt begleitete. Blos zwei Fälle erschienen denkbar, es konnte dasselbe darin als Salzsäure existiren, noch von der Zersetzung des Chlorbaryums mit mit Schwefelsäure herrührend, oder konnte es auch noch eine kleine Menge von der Zersetzung entgangenem Chlorbaryum sein. Ich stellte daher, um hierüber Gewissheit zu erlangen, neuen schwefelsauren Baryt dar, indem ich eine Lösung von reinem Chlorbaryum mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zersetzte und das Ganze eine Viertelstunde lang sieden liess. Nun wurde der Nieder-

schlag, nachdem er noch zuvor mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und während 10 Minuten geglüht worden war, mit siedendem, durch Salpetersäure angesäuerten Wasser gewaschen. Wie gewöhnlich enthielt auch diesmal das Waschwasser am Ende der Operation Spuren von Chlor, und es scheint mir daraus geschlossen werden zu können, dass sich das Chlor im schwefelsauren Baryt nicht als Salzsäure befindet, indem sie als solche durch die vorhergehende Glühung ausgetrieben worden wäre, sondern dass sie darin als Chlorbaryum auftritt, und es ist wirklich eine merkwürdige Thatsache, dass ein Ueberschuss von Schwefelsäure selbst in der Wärme das Chlorbaryum nicht vollständig zu zersetzen vermag.

Zum Behufe der Quantitätsbestimmung, in welcher das Chlorbaryum von dem, in Gegenwart dieses Chlorürs gebildeten schwefelsauren Baryt zurückgehalten wird, bereitete ich auf angegebene Weise den schwefelsauren Baryt. Nachdem derselbe zuerst mit heissem Wasser und dann mit verdünnter Salpetersäure gewaschen war, wurde das filtrirte Waschwasser mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, woraus sich die folgenden Resultate ergaben:

1) 1,125 Grm. von vorhergehend geglühtem schwefelsauren Baryt gaben 0,003 Chlorsilber.

2) 1,066 Grm. geglühter schwefelsaurer Baryt gaben 0,003 Chlorsilber*).

Nimmt man an, das erhaltene Chlor befinde sich in Verbindung mit Baryum, so zeigt der erste Versuch, dass

*) Da es sich in diesem Falle um so kleine Quantitäten Chlorsilber handelte, dass dieselben nicht, wie bei derartigen Bestimmungen sonst zu geschehen pflegt, ohne Verlust vom Filter getrennt werden konnten, so calcinirte ich den Niederschlag sammt dem Filter, und fügte, um jede Ungenauigkeit, welche aus der Reduction des Chlorsilbers hätte möglicherweise entstehen können, zu vermeiden, dem Calcinat einige Tropfen Salpetersäure, und sobald diese verdampft waren, einige Salzsäure hinzu. Der Tiegel wurde dann wiederholt geglüht und eine nochmalige Wägung zeigte keine Gewichts-Variation, von welcher Thatsache ich mich durch 4 verschiedene Versuche überzeugte.

100 Theile schwefelsaurer Baryt 0,198 Theile Chlorbaryum, der zweite, dass 100 Theile schwefelsaurer Baryt 0,209 Theile Chlorbaryum zurückbehalten, so dass sich im Durchschnitte annehmen lässt, dass das den schwefelsauren Baryt begleitende Chlorbaryum 0,2 auf 100 beträgt.

Diese Thatsache, auf die bis jetzt noch nie aufmerksam gemacht worden ist, wäre vielleicht im Stande, über den kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure, den der Versuch jedesmal, so oft diese Säure vermittelst Chlorbaryum aus den sie haltenden Flüssigkeiten gefällt wird, der Theorie gegenüber ergiebt, Aufschluss zu geben.

Wird zur Zerlegung des Chlorbaryums anstatt der Schwefelsäure ein schwefelsaures Salz, z. B. schwefelsaures Natron angewendet, so findet man auch in diesem Falle, dass der schwefelsaure Baryt noch kleine Mengen von Chlorbaryum enthält.

Bei der quantitativen Löslichkeitsbestimmung des schwefelsauren Baryts in verdünnten Säuren habe ich den oben dargelegten Beobachtungen Rechnung getragen und mich deshalb nur solchen schwefelsauren Baryts bedient, der zuvor so lange mit verdünnter Salpetersäure gewaschen wurde, bis die letzte Spur von Chlor verschwunden war.

1) Bei Anstellung des Versuchs verdünnte ich reine Salzsäure auf 103° Dens., von welcher ich 168 C. C. anwandte und darin etwa 5 Minuten lang 0,577 Grm. reinen schwefelsauren Baryt sieden liess. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtrirt, in einem gewogenen Platintiegel verdampft und aus dessen Gewichtszunahme die Menge des gelösten schwefelsauren Baryts berechnet, welche im vorliegenden Falle 0,0075 Grm. betrug.

2) Zu diesem Versuche nahm ich 230 C. C. reine Salzsäure von 102° Dens. und liess in ihnen 0,679 Grm. reinen schwefelsauren Baryt etwa eine Viertelstunde lang sieden. Die erhaltene Flüssigkeit wurde noch warm filtrirt und dann auf angegebene Weise die Quantität des gelösten schwefelsauren Baryts bestimmt. Es ergaben sich als solche 0,048 Grm.

3) Mit 150 C. C. reiner Salpetersäure von 102° Dens. wurden 0,400 Grm. schwefelsaurer Baryt eine Viertelstunde

lang erhitzt. Die Lösung ergab nach dem Verdampfen 0,165 Grm. schwefelsauren Baryt.

4) 0,400 Grm. schwefelsaurer Baryt wurden eine Viertelstunde hindurch mit 80 C. C. Essigsäure von 102° Dens. erhitzt. Die Flüssigkeit enthielt 0,002 Grm. schwefelsauren Baryt in Lösung.

Noch bevor ich obige Bestimmungen unternahm, habe ich mich versichert, dass das destillirte Wasser, nachdem es mit den verschiedenen Säuren bis zu dem Grade, wie es später zu den Versuchen angewendet wurde, angesäuert und bis zur Trockenheit eingedampft war, keine wägbaren Residua lieferte.

Aus den angeführten Resultaten erhellt, dass sich unter den verschiedenen Verhältnissen, bei welchen diese vier Versuche angestellt wurden, respective folgende Quantitäten schwefelsaurer Baryt auf 100 Theile dieses Salzes berechnet gelöst haben:

1. Versuch. 1,299 (Salzsäure von 103° Dens. 168 C. C.)
2. „ 7,022 (Salzsäure von 102° Dens. 230 C. C. heiss filtrirte Lösung).
3. „ 4,125 (Salpetersäure v. 102° Dens. 150 C. C.)
4. „ 0,500 (Essigsäure von 102° Dens. 80 C. C.)

Aus obigen Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Dass der mit Schwefelsäure und einer Chlorbaryumlösung gefällte schwefelsaure Baryt auch dann noch kleine Mengen Chlorbaryum enthält, wenn selbst in der Wärme und mit einem Ueberschuss der Säure operirt wurde; dass dieses Chlorbaryum nur durch Säuren entfernt wird und etwa 0,2 auf 100 des gebildeten schwefelsauren Baryts beträgt.

2) Dass sich in Uebereinstimmung mit Prof. Piria's Beobachtungen der schwefelsaure Baryt in den verdünnten Säuren in Mengen löst, die empfindlich genug sind, um bei genauen analytischen Bestimmungen berücksichtigt werden zu müssen.

3) Dass endlich die Essigsäure zu den Waschungen des schwefelsauren Baryts unter den Säuren die meiste Empfehlung verdient. Zwar löst dieselbe selbst im ver-

dünnten Zustande dieses Salz, allein, wie die erwähnten qualitativen und quantitativen Versuche beweisen, geschieht dies von ihr in geringerem Maasse, als von den übrigen Säuren.

XXI.
Bemerkungen über die Darstellung von Traubenzucker im Zustande chemischer Reinheit.

Von
Emil Siegle.

Als Doctor Bertagnini zu gewissen Versuchen ganz reinen Traubenzucker bedurfte, versuchte ich, ihm dieses Produkt zu verschaffen, indem ich auf gewöhnliche Weise Stärkemehl in Zucker überführte. Aus dem bei dieser Operation erhaltenen süssen Syrup war es mir jedoch nicht möglich, krystallisirten Traubenzucker auszuziehen, obgleich ich ihn verschiedenen alkoholischen Behandlungen unterwarf, und erst nach Verfluss einiger Monate hatte dieser Syrup blumenkohlartige Krystalle abgesetzt, welche sehr dunkel und mit Alkohol nur mühsam von der sie umgebenden klebrigen Materie zu befreien waren. Selbst aus dem von Frankreich kommenden Traubenzucker (welchen man dort im Handel findet, bei uns aber nur schwierig bekommt) gelang es mir nicht, mit gleicher Behandlung ein Produkt von der geforderten Reinheit erhalten zu können.

Zur Erreichung meines Vorhabens habe ich nun versucht, ob es nicht möglich wäre, auf eine einfache Art den im Honige befindlichen krystallisirten Traubenzucker, von dem ihn begleitenden unkrystallisirbaren Zucker zu trennen, und habe meinen Zweck erreicht, ohne zu dem gewöhnlichen Hülfsmittel der alkoholischen Behandlungen, welche im Allgemeinen nicht sehr befriedigende Resultate liefern, greifen zu müssen.

Zu diesem Behufe wählte ich diejenige Qualität des im Handel befindlichen Honigs, der eine möglichst grosse Anzahl von krystallinischen Körnern enthielt und strich

ihn in dünnen Lagen auf sehr trockene poröse Backsteine auf. Schon nach Verfluss weniger Stunden beginnt der Honig heller zu werden, bis er nach zwei bis drei Tagen in eine weisse, aus kleinen glänzenden Krystallen bestehende Masse umgewandelt ist, vollständig befreit von der braunen Flüssigkeit, welche sie zuvor einschloss. Wenn man das Produkt sammelt, auf dem Wasserbade in etwa seinem achtfachen Gewichte gewöhnlichen Alkohols löst und die Lösung noch warm filtrirt, so krystallisirt der Zucker in blendend weissen blumenkohlähnlichen Krystallen. Wäre die alkoholische Lösung gefärbt, so genügt es, um ihr alle Farbe zu nehmen, wenn man sie mit einer geringen Menge Thierkohle behandelt. Wird die krystallinische Masse einige Stunden über Schwefelsäure gesetzt, so verliert sie noch Spuren von Alkohol und liefert auf diese Weise ein völlig geruchloses Produkt, welches sich leicht pulverisiren lässt und Traubenzucker auf dem höchsten Grad der Reinheit darstellt. Der gewöhnliche Honig liefert auf diesem Wege etwa $^1/_4$ seines Gewichts reinen Zucker.

Endlich wenn man auf dem Wasserbade eine wässrige, äquivalente Mengen von diesem Zucker und von Chlornatrium enthaltende Lösung verdampft, so erhält man sofort die bekannte Verbindung von $C_{24}H_{24}O_{24}$, NaCh, 2HO in schönen, weissen, transparanten Krystallen, während man sonst diese Verbindung mit nicht ganz reinem Zucker erst nach längerer Zeit erhält.

XXII.
Beiträge zur Pflanzenchemie.

Von

Dr. **E. Witting jun.**

Die folgenden Analysen stellte ich in der Absicht an, durch eine grössere Anzahl genauer Untersuchungen der unorganischen Bestandtheile von Pflanzen, welche unter natürlichen und nicht durch die Cultur bedingten Verhält-

nissen ausgebildet waren, zur Beantwortung der Frage über die Wichtigkeit der unorganischen Verbindungen für den Pflanzenorganismus einiges Material zu liefern. Um zu erforschen, ob der Unterschied, welcher die Gruppirung der Pflanzen in Species, Arten und Familien begründet, verbunden sei mit einer charakteristischen qualitativen oder quantitativen Differenz ihrer unorganischen Elemente, schien es mir am einfachsten, verschiedene Pflanzen arten an ein und demselben Standorte zu sammeln, der ihnen allen genau dieselben natürlichen Bedingungen bietet. Sind diese verschiedenen Pflanzen nun gerade an diesem Orte ganz besonders üppig gediehen und zahlreich vertreten, so fällt damit der Einwand jeder Zufälligkeit fort und man muss diese Bedingungen als gerade dieser Pflanzen-Species, Art oder Familie zukommend oder am meisten anpassend betrachten. Das Resultat der Analyse der unorganischen Bestandtheile muss unter solchen Verhältnissen ohne Zweifel unmittelbar Antwort auf die Frage geben, ob und wie viel, sei es nun eine qualitative oder quantitative Differenz stattfindet in den Aschenbestandtheilen verschiedener Pflanzenarten. Eine Untersuchung derselben Pflanze von einem andern Standorte ist für diese Frage höchst müssig; sie könnte nur Auskunft geben über die Vertretung der unorganischen Bestandtheile in ein und derselben Pflanzenart, während es sich bei der angeregten Frage um eine Vertretung in der Asche „verschiedener“ Pflanzenarten handelt. Dahingegen giebt die Vergleichung der Asche verschiedener Pflanzenarten, welche nicht an ein und demselben Orte und nicht unter denselben Bedingungen gefunden sind, sondern auf einem andern Boden, den jede besonders liebte, wiederum Antwort auf unsere Frage.

Die Natur bietet glücklicherweise bei einigen Pflanzengruppen die oben geforderten Bedingungen. Es sind besonders manche Gräser und einige damit verwandte Familien, dann einige cryptogamische Familien, von denen mehrere Gattungen vereint denselben Standort, wenn dieser bestimmte Bedingungen bietet, vor allen anderen gern auswählen. Der Boden ist oft der Art, dass der Einwand

einer ungleichmässigen Mischung seiner Bestandtheile dabei ganz unerheblich erscheint. Dasselbe, und wohl im höchsten Grade, gilt von den Seegewächsen, welche an ein und demselben Orte gesammelt wurden. Von diesen genannten Pflanzengruppen habe ich unter Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse eine Anzahl der am meisten charakteristischen an ihrem natürlichen Standort gesammelt und zur Analyse verwandt. Um zugleich eine Vergleichung der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen mit denen des Bodens, und wiederum der Bestandtheile der verschiedenen Bodenarten unter einander selbst zu gestatten, so habe ich auch diese untersucht, wenn es mir wichtig schien.

Was die bei den folgenden Analysen angewandte Methode der Untersuchung anbelangt, so habe ich die von Rose vorgeschlagene (Annalen der Physik und Chemie, Band LXXX, pag. 1) befolgt. Die sorgsam gesammelten und vom etwaigen Staube etc. gereinigten Pflanzen wurden zerstückelt und bei 100°C. getrocknet in einem Chamottetiegel, dessen Deckel mit einer Oeffnung für die abziehenden Dämpfe versehen war, bei mässigem Kohlenfeuer verkohlt, die erhaltene Kohle in einem Porcellanmörser sehr fein zerrieben, mit Platinschwamm gemischt und dann in einem dünnen Platinschälchen über der Berzelius-Lampe eingeäschert. Zu 50 Grm. der trocknen Pflanzensubstanz verwandte ich je nach der grössern oder geringeren Menge der daraus erhaltenen Kohle 15 bis 20 Grm. Platinschwamm. Die Einäscherung geschieht auf diese Weise rasch und leicht, namentlich bei den Gräsern und Pflanzen, welche viel Kieselerde enthalten, die ähnlich dem Platinschwamm dabei wirkt und ein Zusammenfliessen der Aschenbestandtheile verhindert. Bei *Festuca eltior* wandte ich bei der Einäscherung einmal Platin an und ein anderes Mal nicht, ohne eine Differenz in der Zusammensetzung der Asche finden zu können. Die Kohle, welche diese kieselerdereichen Pflanzen lieferten, zeigten noch fast ganz die Structur der ursprünglichen Pflanze, und konnte ausserordentlich leicht aus dem Tiegel entfernt werden. Auch die Asche selbst behandelte ich nach

der von Rose (Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXX, pag. 1) empfohlenen Methode zuerst mit destillirtem Wasser, den ungelösten Rückstand mit Salpetersäure u. s. w. Jede einzelne Lösung untersuchte ich für sich getrennt. Zur Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden wandte ich metallisches Quecksilber an. So genau diese Methode ist, so erfordert sie bei einigermaassen beträchtlichen Mengen von Säure bei der Verdampfung derselben auf dem Wasserbade viel Geduld und Vorsicht. Man ist genöthigt, die Salzrückstände oft 4 bis 5 Mal mit Wasser zu befeuchten und abzudampfen, bevor der Geruch nach Säure vollständig verschwunden ist. Uebrigens giebt die vorsichtige Fällung der phosphorsauren alkal. Erden etc. durch Ammoniak aus der salpetersauren Lösung, und dann die sichere Trennung der Phosphorsäure von den Erden etc. selbst wieder, in Bezug auf die Uebersichtlichkeit der Art und Weise der Verbindungen, sehr lohnende Resultate. Durch diese Methoden haben auch in dieser Beziehung die Aschen Analysen sehr an Zuverlässigkeit gewonnen. Bei Untersuchung der Bodenarten wandte ich bei Gegenwart von Thonerde die Methode von Berzelius an, nach welcher die Phosphorsäure von der Thonerde vermittelst Kieselsäure und kohlensaurem Natron getrennt wird. Von den Analysen, welche ich zunächst folgen lasse, habe ich die von *Carex remota*, *Carex acuta*, *Eriophorum vaginatum*, *Juncus communis*, *Phragmites communis*, *Festuca elatior* und den zugehörigen Bodenarten schon früher ausgeführt und im Jahre 1851 durch meine Inaugural-Dissertation („*De elementis anorganicis graminum quae nominantur acida.*“ *Berolini.*) veröffentlicht. Diese Pflanzengruppe, mit Ausnahme der letztgenannten Pflanze, die Hauptvertreter der sogenannten „sauren Gräser“ enthaltend, eignet sich besonders gut für die im oben bemerkten Sinne gestellte Aufgabe, da sie auf einem Boden von bestimmter Beschaffenheit vorkommt, und dann die einzelnen Pflanzenarten oft in grosser Menge nahe zusammen angetroffen werden. Die oben genannten Pflanzen fand ich in ausserordentlicher Ueppigkeit und grösstentheils ganz nahe zusammen vorkommend auf einem und demselben Boden von gleichmässiger charak-

teristischer Beschaffenheit, in der Nähe Berlins. Die nähere Beschreibung und Analyse des Bodens werde ich gleichfalls im Folgenden mittheilen. Die Analyse von *Festuca elatior*, welche Pflanze zu den besten Futtergräsern gerechnet wird, und die vom zugehörigen, vom anderen sehr verschiedenen Boden habe ich angestellt, um festzustellen, ob, wie die „sauren Gräser" sich äusserlich unterscheiden von den „Futtergräsern", „süssen Gräsern", auch ihre unorganischen Bestandtheile solche charakteristische Differenzen zeigen, und wie weit der Einfluss des Bodens dabei reicht. Anreihend diesen Analysen theile ich im Folgenden die Resultate einiger später von mir ausgeführten Analysen von einigen andern hierher gehörigen Pflanzen mit, nämlich von einigen *Equisetum-Arten*. Eine später folgende Reihe solcher Beiträge zur Pflanzenchemie wird die Untersuchung der Asche von Seegewächsen zum Inhalt haben.

Mir später einige Bemerkungen über die Schlüsse, welche man aus den Resultaten dieser Untersuchungen ziehen kann, vorbehaltend, lasse ich dieselben in einer deutlichen Uebersicht der einzelnen Theile der Analyse folgen.

I. Cyperoideae.

1. *Carex remota. L.*

Entferntblüthige Segge.

4 Grm. der frischen Pflanze wogen an der Luft getrocknet noch 2,188 Grm., bei 100° C. getrocknet 1,890 Grm.

47,02 Grm. der bei 100° C. getrockneten Pflanze gaben 14 Grm. Kohle und 2,061 Grm. Asche. Hieraus ergiebt sich folgendes Verhältniss:

	In 100 Theilen.
Wasser	52,75
Organische Subst.	45,18
Asche	2,07
	100,00

Die 2,061 Grm. Asche wurden zunächst mit Wasser kochend behandelt. Die wässrige Lösung wurde im Wasserbade eingetrocknet und dann mit einer Lösung von

kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, um die beim Einäschern etwa verjagte Kohlensäure zu ersetzen. Vorsichtig erhitzt wog der Rückstand von der wässrigen Lösung **1,013** Grm.

Er enthielt in **100** Theilen:

Chlorkalium	5,72
Chlornatrium	20,80
Kali	43,12
Phosphorsäure	0,49
Schwefelsäure	3,94
Kohlensäure	9,66
Kieselsäure	16,17
	99,90

Diese Bestandtheile ergaben folgende Verbindungen:

KCl	5,72
$NaCl$	20,80
$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,38
$\dot{K}\dddot{S}$	8,57
$\dot{K}\ddot{C}$	30,66
$\dot{K}\dddot{Si}$	32,74
	99,87

Der im Wasser unlösliche Rückstand, dessen Gewicht festgestellt war, wurde dann mit Salpetersäure behandelt, ohne dass dabei eine Entwicklung von Kohlensäure bemerkt wurde. Sämmtliche hierdurch gelösten Körper wogen **0,607** Grm. und bestanden in **100** Th. aus:

Kali	7,74	
Natron	2,47	
Kalkerde	18,94	früher wohl in der Kohle mit $\ddot{C}$ verbunden
Magnesia	28,00	
Kalkerde	7,74	Im Niederschlage, welcher aus der sauren Lösung durch Ammoniak entstanden war
Magnesia	3,29	
Eisenoxyd	7,58	
Manganoxydul	4,94	
Phosphorsäure	15,98	
Kieselsäure	3,29	
	99,97	

Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag bestand hauptsächlich aus 3 basisch-phosphorsauren Salzen, wie mit Rücksicht auf die in der Analyse vorwiegende Menge von Alkalien zu erwarten stand. Es lässt sich dafür folgende Formel aufstellen:

$\dot{C}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	14,37	$\dot{C}a$	7,74
		$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	6,63
$\dot{M}g_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	7,22	$\dot{M}g$	3,29
		$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	3,93
$\dot{M}n_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	8,27	$\dot{M}n$	4,94
		$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	3,33
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	4,41	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}}e$	2,32
		$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$	2,09
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}}e$	5,26		

Da die ganze Menge des Mangans im Niederschlage gefunden ist, so musste ihm bei Zutheilung der Phosphorsäure der Vorrang vor dem Eisenoxyd zuertheilt werden. Die 18,94 Kalkerde und 28,00 Magnesia wurden mit den Alkalien in der Flüssigkeit gefunden, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt war. Obgleich, wie schon oben erwähnt, beim Uebergiessen des vom Wasser Ungelösten mit der Salpetersäure keine bemerkbare Entwicklung von Kohlensäure stattfand, so ist doch anzunehmen, dass diese beiden Erden in der noch unverbrannten Kohle mit Kohlensäure verbunden waren, welche dann beim Einäschern ausgetrieben wurde. Diese Mengen von Erden muss man in der lebenden Pflanze mit Pflanzensäuren verbunden annehmen, oder in einer anderen, mit organischen Theilen der Pflanze eingegangenen Verbindung enthalten, weshalb bei der später aufgeführten Berechnung des Sauerstoffgehalts der alkalischen Basen, gerade diese Mengen Erden ihre Berücksichtigung finden mussten. Das Gleiche gilt bei den folgenden Analysen bei den unter diesen nämlichen Verhältnissen gefundenen Erden. In Betreff der Alkalien, welche an diesem Orte sich vorfanden, und worauf auch das eben Gesagte sich bezieht, ist noch zu bemerken, dass Rose auf deren Gegenwart gleich in der sauren Lösung besonders aufmerksam machte (Ann. d. Phys. u. Chemie. Jahrg. 1849, No. 6). Derselbe bewies, dass die pyrophosphorsauren Verbindungen der Kalkerde und der Magnesia mit einer nicht zu grossen Menge kohlensaurer Alkalien geglüht, charakteristische, in Wasser unlösliche Doppelsalze erzeugen,

welche aus phosphorsauren Erden und aus Alkalien bestehen, analog zusammengesetzt der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, nur für das Ammoniak ein fixes Alkali enthaltend. Bei der Entstehung dieser Salze ist übrigens die Temperatur und die relative Menge der Alkalien und der Erden von grossem Einfluss. Da die Einäscherung der in Rede stehenden Gräser sehr schnell und leicht vor sich geht, und keiner so hohen Temperatur bedarf, als bei der Einäscherung anderer animalischer Körper oder Pflanzen angewendet werden muss, so erklärt sich daraus, weshalb bei diesen Analysen eine verhältnissmässig geringere Menge von Alkalien in der sauren Lösung von mir gefunden wurde, als Rose bei der Untersuchung von *Pisum* und anderen Pflanzen erhielt, die überhaupt schwerer zu verbrennen sind.

Der von Wasser und der Säure ungelöste Rückstand wies sich als Kieselsäure aus und wog 0,441 Grm.

Die Zusammenstellung der drei Theile der Analyse ergab folgendes Verhältniss:

		In 100 Th.
Wässrige Lösung	1,013 Grm.	49,15
Saure Lösung	0,607 „	29,45
Rückstand	0,441 „	21,40
	2,061 Grm.	100,00

Sämmtliche Bestandtheile dieser drei Theile auf 100 Theile Asche berechnet, ergeben sich in folgendem Verhältnisse:

$K\overline{Cl}$	2,81
$Na\overline{Cl}$	10,23
$\dot{K}$	23,52
$\dot{Na}$	0,72
$\dot{Ca}$	7,86
$\dot{Mg}$	9,22
$\dddot{\overline{F}}e$	2,23
$\dot{Mn}$	1,45
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	4,95
$\dddot{S}$	1,93
$\ddot{C}$	4,75
$\dddot{Si}$	30,33
	100,00

Bei Berechnung des Sauerstoffgehalts derjenigen Basen, welche in der lebenden Pflanze muthmasslich mit Pflanzensäure verbunden waren, oder doch in einer Verbindung mit organischer Materie als Basen fungiren, können nur die in der Asche als kohlensaure Salze gefundenen, oder doch nicht mit Chlor oder einer unorganischen Säure vereinigten alkalischen Basen in Berücksichtigung kommen. Wie oben erwähnt, kommen auch die Alkalien und Erden hierbei in Betracht, welche in der sauren Lösung in der von den phosphorsauren Verbindungen abfiltrirten Flüssigkeit gefunden sind. Hiernach ergiebt sich:

10,27	Kali aus d. wässrigen Lösung	12,54 Kali enth. Sauerstoff	2,12
2,27	„ „ „ sauren „		
0,72	Natron a d. „ „	enthalten Sauerstoff	0,18
5,57	Kalkerde a. d. sauren „	„ „	1,49
8,24	Magnesia a. d. „ „	„ „	3,28
27,07			7,07

2. *Carex acuta. L.*

Schneidende Segge.

7 Grm. des frischen Grases wogen bei 100° C. getrocknet noch 2,128 Grm. 60 Grm. des bei 100° C. getrockneten Grases gaben 17,7 Grm. Kohle und 2,222 Grm. Asche.

Hieraus ergiebt sich:

	In 100 Th.
Wasser	69,60
Organische Subst.	29,28
Asche	1,12
	100,00

Zur Analyse benutzte ich 2,222 Grm. Asche.

A. *Wässrige Lösung.*

Diese mit kohlensaurer Ammoniaklösung zur Trockne verdampft und bei gelindem Feuer geglüht, wog 1,279 Grm. und enthielt in 100 Theilen:

Chlorkalium	8,52
Chlornatrium	12,66
Kali	55,04
Kalkerde	0,78
Phosphorsäure	1,17
Schwefelsäure	2,63
Kohlensäure	8,44
Kieselsäure	10,63
	99,87

Zu Salzen verbunden:

$\mathrm{K\overline{Cl}}$	8,52
$\mathrm{Na\overline{Cl}}$	12,66
$\dot{K}_3\dddot{\overline{P}}$	3,43
$\dot{K}\dddot{S}$	3,51
$\dot{K}\ddot{C}$	27,01
$\dot{K}_3\dddot{Si}$	43,01
$\dot{Ca}\dddot{S}$	1,78
	99,92

B. *Saure Lösung.*

Die durch Salpetersäure gelösten Körper wogen insgesammt 0,702 Grm. und bestanden in 100 Theilen aus:

Kali	19,23	
Natron	1,13	
Kalkerde	9,25	Vorher an $\ddot{C}$ gebunden
Magnesia	17,66	
Kalkerde	14,24	Durch Ammoniak gefällt
Magnesia	5,55	
Eisenoxyd	4,41	
Manganoxydul	6,41	
Phosphorsäure	22,07	
	99,95	

Auch hier konnte ich beim Uebergiessen des vom Wasser Ungelösten mit der Säure kaum eine Entwicklung von Kohlensäure beobachten. Es erklärt sich dieses durch den Umstand, dass sowohl *Carex remota* als auch *Carex acuta* beim Verbrennen etwas länger geglüht wurden, als es bei einigen der folgenden Gräser nöthig war, welche deshalb auch bei dieser Gelegenheit eine stärkere Entwicklung von Kohlensäure zeigten, wie namentlich *Festuca elatior.* Man muss annehmen, dass durch die höhere Temperatur aus den erstgenannten Aschen die Kohlensäure ausgetrieben sei.

Der durch Ammoniak aus der sauren Lösung entstandene Niederschlag enthielt so viel Phosphorsäure, als hinreichte, um mit der ganzen Menge der Kalkerde und der Magnesia und mit der grösseren Menge des Mangans dreibasische Salze zu bilden, so dass hierfür folgende Formel aufzustellen:

$$\dot{Ca}_3\dddot{\overline{P}} + \dot{Mg}_3\dddot{\overline{P}} + \dot{Mn}_3\dddot{\overline{P}} + \dot{Mn} + \dddot{\overline{F}}.$$

Somit entsteht diese Zusammenstellung:

$\dot{K}$	19,23
$\dot{Na}$	1,13
$\dot{Ca}$	9,25
$\dot{Mg}$	17,66
$\dot{Ca}_3\overset{\because}{\overline{P}}$	26,35
$\dot{Mg}_3\overset{\because}{\overline{P}}$	12,10
$\dot{Mn}_3\overset{\because}{\overline{P}}$	8,39
$\overset{\cdots}{\overline{F}}e$	4,41
$\dot{Mn}$	1,42
	99,94

Der vom Wasser und von der Säure nicht gelöste Rückstand wog 0,241 Grm. und bestand nur aus Kieselsäure.

		In 100 Th.
Wässrige Lösung	1,279 Grm.	57,56
Saure „	0,702 „	31,59
Rückstand	0,241 „	10,85
	2,222 Grm.	100,00

Sämmtliche Bestandtheile der drei Adtheilungen auf 100 berechnet ergaben zusammengestellt:

Chlorkalium	4,90
Chlornatrium	7,28
Kali	37,94
Natron	0,35
Kalkerde	7,90
Magnesia	7,36
Eisenoxyd	1,39
Manganoxydul	2,02
Phosphorsäure	7,66
Schwefelsäure	1,36
Kohlensäure	4,86
Kieselsäure	16,98
	100,00

Berechnung der Sauerstoffmenge der muthmasslich an organische Säuren oder dergleichen gebunden gewesenen Basen.

10,59	Kali aus der wässrigen Lösung		
6,07	„ „ „ sauren „		
16,66	Kali	enthalten Sauerstoff	2,74
0,35	Natron aus der sauren Lösung	„ „	0,09
2,92	Kalkerde a. „ „ „	„ „	0,83
5,57	Magnesia a. „ „ „	„ „	2,21
25,50			5,87

3. *Eriophorum vaginatum. L.*

Scheidentragendes Wollgras.

Die Pflanze soll dem Viehe besonders schädlich sein. 8 Grm. des frischen Grases wogen an der Luft getrocknet noch 3,719 Grm., bei 100° C. getrocknet 3,43 Grm. 60,89 Grm. des bei 100° C. getrockneten Grases verwandte ich zum Verbrennen und erhielt 18 Grm. Kohle und 1,733 Grm. Asche. Daraus ergiebt sich folgendes Verhältniss:

	In 100 Th.
Wasser	57,13
Organische Materie	41.65
Asche	1,22
	100,00

Zur Analyse benutzte ich 1,733 Grm. Asche.

A. *Wässrige Lösung*

= 0,822 Grm. enthielt in 100 Theilen:

Chlorkalium	0,72
Chlornatrium	5,08
Kali	51,79
Kalkerde	1,33
Phosphorsäure	1,33
Schwefelsäure	4,60
Kohlensäure	9,68
Kieselsäure	24,93
	99,46

Hieraus können folgende Salze gebildet werden:

KCl	0,82
$NaCl$	5,08
$\dot{K}_2\dddot{P}$	3,87
$\dot{K}\dddot{S}$	6,05
$\dot{K}\ddot{C}$	30,37
$\dot{K}\dddot{Si}$	50,21
$\dot{C}\dddot{S}$	3,14
	99,44

B. *Saure Lösung.*

Das Gewicht der darin enthaltenen Verbindungen war = 0,555 Grm.

In 100 Theilen:

Kali	12,68	
Natron	3,60	
Kalkerde	18,72	früher mit $\ddot{C}$ verbunden
Magnesia	10,08	
Manganoxydul	5,40	
Kalkerde	12,06	durch Ammoniak gefällt
Magnesia	3,60	
Manganoxydul	6,30	
Eisenoxyd	10,26	
Phosphorsäure	17,10	
	99,80	

Die Menge der Phosphorsäure ist etwa so gross, um mit der Kalkerde, Magnesia und dem Manganoxydul, welche durch Ammoniak gefällt sind, ^{c}phosphorsaure Salze zu bilden. Hierzu sind 16,89 Phosphorsäure in 100 Theilen nöthig. Gefunden sind 17,10 Theile in 100 Theilen. Der kleine Ueberschuss muss mit einer geringen Menge Eisenoxyd so verbunden gedacht werden, dass der durch Ammoniak entstandene Niederschlag diese Formel hat:

$$\dot{C}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{M}g_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{M}n_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \overset{\cdots}{\bar{F}}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \overset{\cdots}{\bar{F}}e.$$

Der von Wasser und Säure nicht gelöste Rückstand bestand nur aus Kieselsäure = 0,356 Grm.

		In 100 Theilen.
Wässrige Lösung	0,822 Grm.	47,43
Saure "	0,555 "	32,03
Rückstand	0,356 "	20,54
	1,733 Grm.	100,00

Sämmtliche Bestandtheile der drei Abtheilungen auf 100 Theile berechnet:

Chlorkalium	0,34
Chlornatrium	2,40
Kali	28,52
Natron	1,15
Kalkerde	10,48
Magnesia	4,38
Eisenoxyd	3,86
Manganoxydul	3,74
Phosphorsäure	6,10
Schwefelsäure	2,18
Kohlensäure	4,59
Kieselsäure	32,26
	100,00

Die Sauerstoffmenge der mit organischen Säuren oder Materien verbunden gewesenen Basen ist so zu berechnen:

9,81	Kali aus der wässrigen Lösung		
4,06	„ „ „ sauren „		
13,87	Kali	enthalten Sauerstoff	2,35
1,15	Natron aus der sauren Lösung	„ „	0,29
5,99	Kalkerde „ „ „ „	„ „	1,71
3,22	Magnesia „ „ „ „	„ „	1,28
24,23			5,63

Bemerkenswerth bei dieser Pflanze ist die grosse Menge Kieselsäure, welche in die wässrige Lösung übergegangen war, welche mit Kali zu einem nicht schwer löslichen Salze verbunden angenommen werden muss. Auch die relativ grosse Menge des Mangans, welche der des Eisens fast gleich kommt, ist nicht zu übersehen. Es wäre der Mühe werth, durch synthetische Versuche festzustellen, ob nur in einigen oder in allen Pflanzen das Eisen durch Mangan ersetzt werden kann.

II. Juncaceae.

4. *Juncus communis. E. Meyr.*

Gemeine Simse.

5 Grm. der frischen Pflanze wogen bei 100° C. ausgetrocknet noch 1,9 Grm. 25,5 Grm. der bei 100° C. getrockneten Pflanze gaben 7,22 Grm. Kohle, deren Asche = 0,952 Grm. Also:

	In 100 Theilen.
Wasser	62,00
Organische Subst.	36,58
Asche	1,42
	100,00

Zur Analyse verbrauchte ich 0,952 Grm. Asche, aus der durch Wasser gelöst wurden = 0,636 Grm.

100 Theile dieser gelösten Stoffe enthielten:

Chlorkalium	5,18
Chlornatrium	25,15
Kali	46,69
Kalkerde	0,47
Phosphorsäure	1,57
Schwefelsäure	3,30
Kohlensäure	14,93
Kieselsäure	2,67
	99,96

Daraus lassen sich folgende Salze bilden:

$K\not{Cl}$	5,18
$Na\not{Cl}$	25,15
$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}}$	4,55
$\dot{K}\dddot{S}$	5,50
$\dot{K}\ddot{C}$	47,48
$\dot{K}_3\dddot{Si}$	10,84
$\dot{Ca}\dddot{S}$	1,25
	99,95

Das Gewicht der durch Säure gelösten Stoffe betrug = 0,246 Grm.; sie bestanden in 100 Theilen aus:

Kali	6,50	
Natron	2,43	
Kalkerde	16,26	vorher mit $\ddot{C}$ verbunden
Magnesia	21,54	
Manganoxydul	2,43	
Kalkerde	4,87	durch Ammoniak aus der sauren Lösung gefällt
Magnesia	4,47	
Eisenoxyd	17,07	
Manganoxydul	7,31	
Phosphorsäure	17,07	
	99,95	

Die Menge der Phosphorsäure reicht aus, um mit den Erden, dem Manganoxydul und einem Theile des Eisenoxyds in dem Niederschlage, dreibasische Salze zu bilden; der Niederschlag, welcher durch Ammoniak entstand, ist daher nach dieser Formel zusammengesetzt:

$$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}} + \dot{Mg}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}} + \dot{Mn}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}} + \overset{\cdots}{\not{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}} + \overset{\cdots}{\not{Fe}}.$$

und die Bestandtheile der sauren Lösung folgender Art zu verbinden:

$\dot{K}$	6,50	
$\dot{Na}$	2,43	
$\dot{Ca}$	16,26	vorher verb. mit $\ddot{C}$
$\dot{Mg}$	21.54	
$\dot{Mn}$	2,43	
$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}}$	9,04	
$\dot{Mg}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}}$	9,81	
$\dot{Mn}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}}$	12,21	
$\overset{\cdots}{\not{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{P}}$	5,61	
$\overset{\cdots}{\not{Fe}}$	14,12	
	99,95	

Der von Wasser und von der Säure nicht gelöste Rückstand war reine Kieselsäure, deren Gewicht = 0,070 Grm.

		In 100 Theilen.
Wässrige Lösung	0,636 Grm.	66,80
Saure „	0,246 „	25,84
Rückstand	0,070 „	7,36
	0,952 Grm.	100,00

Die Bestandtheile sämmtlicher 3 Theile zusammengestellt ergeben in 100 Theilen:

Chlorkalium	3,47
Chlornatrium	16,82
Kali	32,91
Natron	0,63
Kalkerde	5,77
Magnesia	6,71
Eisenoxyd	4,41
Manganoxydul	2,51
Phosphorsäure	5,45
Schwefelsäure	2,20
Kohlensäure	9,98
Kieselsäure	9,14
	100,00

Die Asche dieser Pflanze unterscheidet sich von der aller übrigen augenscheinlich sehr durch die äusserst geringe Menge von Kieselsäure, wodurch sich vielleicht die weiche und poröse Textur des Inneren vom Halme erklärt.

Die Berechnung des Sauerstoffgehalts der in der lebenden Pflanze an Pflanzensäure und dergl. gebunden gewesenen Basen ergiebt:

21,26	Kali aus der wässrigen Lösung		
1,67	„ „ „ salpetersauren Lösung		
22,93	Kali	enth. Sauerstoff	3,89
0,63	Natron aus der sauren	„ „ „	0,16
4,20	Kalkerde a. der „	„ „ „	1,19
5,56	Magnesia a. der „	„ „ „	2,21
33,32			7,45

III. Gramineae.

5. *Phragmites communis. L.*

Gemeines Schilfrohr.

4 Grm. des frischen Grases wogen nach völligem Austrocknen an der Luft noch 2,858 Grm. und bei 100° C. getrocknet = 2,526 Grm. Zum Einäschern verwandte ich 81,23 Grm. der bei 100° C. getrockneten Pflanze; das Ge-

wicht der Kohle davon betrug = 28 Grm. und das der Asche = 1,980 Grm.

Diese Aschenmenge untersuchte ich.

	In 100 Theilen.
Wasser	36,85
Organische Subst.	61,61
Asche	1,54
	100,00

Das Gewicht der wässrigen Lösung betrug nach dem Verdampfen = 0,656 Grm. und enthielt in 100 Theilen:

Chlorkalium	36,73
Chlornatrium	5,18
Kali	22,25
Kalkerde	1,98
Phosphorsäure	Spuren
Schwefelsäure	4,42
Kohlensäure	9,14
Kieselsäure	20,27
	99,97

Hieraus ergeben sich folgende Salze:

KCl	36,73
NaCl	5,18
$\dot{K}$	0,76
$\dot{K}\dddot{S}$	3,65
$\dot{K}\ddot{C}$	28,65
$\dot{Ca}\dddot{S}$	4,72
$\dddot{Si}$	20,27
	99,96

Die grosse Menge der Kieselsäure in der wässrigen Lösung verdient auch hier Beachtung, zumal, da das Kali bei weitem nicht ausreicht, um ein kieselsaures Salz zu bilden. Etwas Aehnliches begegnet uns bei einer Analyse, welche Rose veröffentlicht hat (Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXVI, St. 3, pag. 362), das Weizenstroh betreffend. Derselbe meint, unter gewissen Verhältnissen könne ein in Wasser lösliches Salz entstehen, bestehend aus Chlorkalium und Kieselsäure. Beim Verdampfen der Flüssigkeit zeigte sich mir die Kieselsäure in Gestalt zarter Häutchen, welche aus reiner Kieselsäure bestanden.

Das Gewicht der durch Salpetersäure gelösten Körper betrug 0,780 Grm., und sie bestanden in 100 Theilen aus:

Kali	6,78	
Natron	0,38	
Kalkerde	32,90	vorher mit $\ddot{C}$ verbunden
Magnesia	9,72	
Kalkerde	16,64	durch Ammoniak gefällt
Magnesia	1,28	
Eisenoxyd	9,08	
Manganoxydul	3,84	
Phosphorsäure	19,20	
	99,82	

Die Phosphorsäure kann mit den Erden und einem Theile des Manganoxyduls phosphorsaure Salze bilden, so dass der durch Ammoniak aus der sauren Lösung erhaltene Niederschlag auf diese Weise zusammengesetzt erscheint:

$\dot{C}a_3\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}$	30,90
$\dot{M}g_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,81
$\dot{M}n_3\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}$	2,11
$\dot{M}n$	2,58
$\overline{\dddot{F}}e$	9,08
	47,48

Der vom Wasser und von der Säure ungelöste Rückstand bestand nur aus Kieselsäure, und wog = 0,544 Grm.

		In 100 Th.
Wässrige Lösung	0,656 Grm.	33,14
Saure „	0,780 „	39,36
Rückstand	0,544 „	27,50
	1,980 Grm.	100,00

Die Asche besteht demnach in 100 Theilen aus:

Chlorkalium	12,15
Chlornatrium	1,70
Kali	9,80
Natron	0,14
Kalkerde	19,90
Magnesia	4,26
Eisenoxyd	3,52
Manganoxydul	1,50
Phosphorsäure	7,48
Schwefelsäure	1,45
Kohlensäure	2,99
Kieselsäure	35,11
	100,00

Bemerken muss ich, dass sämmtliche Theile der blühenden Pflanze eingeäschert sind; dieses ist deshalb zu erwähnen, weil der feste Halm der Pflanze wie äusserlich, so auch in seiner chemischen Zusammensetzung

sicherlich sich von den andern Theilen der Pflanze unterscheidet.

Der Sauerstoffgehalt der, organische Verbindungen eingegangenen, Basen beträgt:

6,72	Kali aus der wässrigen Lösung		
2,66	„ aus der sauren „		
9,38	Kali	enthalten Sauerstoff	1,59
0,14	Natron aus der sauren Lösung	„ „	0,03
12,94	Kalkerde „ „ „ „	„ „	3,69
3,82	Magnesia „ „ „ „	„ „	1,52
26,28			6,83

Die eben besprochenen Pflanzen waren mit Ausnahme der *Phragmit. c.*, welches ich am Rande eines vom Standorte der übrigen nicht entfernten Teiches fand, sämmtlich nahe zusammen auf ein und demselben Torfboden gewachsen und von mir gesammelt. Der Boden war so sumpfig, dass er ohne eine dichte Decke von Moosen kaum zu betreten gewesen wäre, obgleich das Wetter seit einiger Zeit sehr trocken und heiter gewesen war. Schon aus dem Umstande, dass in der Nähe Torf gegraben wurde, ging deutlich hervor, dass der Boden fast nur aus Pflanzenfasern und vielen anderen verwesenden Pflanzenresten bestand, und nur wenige anorganische Bestandtheile enthielt. Der Wassergehalt des Bodens liess sich daher schwer und nur ungenau bestimmen. Es blieb mir nichts übrig, als den ganz nassen Boden in einem Glase zu sammeln, denselben Tag noch zu wiegen und bei 100° C. auszutrocknen. Das so gefundene Resultat theile ich in Folgendem mit. Ein solcher Boden besteht nur aus absterbenden Cryptophyten und anderen darauf wachsenden Vegetabilien, von denen die früher abgestorbene Generation der folgenden Halt und Nahrung bietet. Daher habe ich den Boden fast nach derselben Methode untersucht, die ich bei den Pflanzenaschen in Anwendung gebracht habe, mit Ausnahme einiger Modificationen bei Feststellung der Kohlensäuremenge und besonders bei der Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde, welche hierbei auftrat.

20 Grm. des frisch gesammelten Bodens hinterliessen bei 100° C. getrocknet 2,95 Grm.

28 Grm. des bei 100° C. getrockneten Bodens gaben eingeäschert 2,782 Grm. Also:

	In 100 Theilen.
Wasser	85,25
Organische Materie	13,29
Mineralsubstanzen	1,46
	100,00

1,192 Grm. dieser anorganischen Bestandtheile, durch die Verbrennung dieses Torfbodens erhalten, wurden von mir untersucht. Die wässrige Lösung, abgedampft, gab einen Rückstand von 0,026 Grm., und dieser enthielt in 100 Th.:

Chlorkalium	0,23
Chlornatrium	3,49
Kali	19,16
Kalkerde	21,50
Phosphorsäure	0,76
Schwefelsäure	35,09
Kieselsäure	19,20
	99,43

Zu Salzen vereinigt:

$K\bar{C}l$	0,23
$Na\bar{C}l$	3,49
$\dot{K}_3 \dddot{\bar{P}}$	2,24
$\dot{K} \dddot{S}$	9,99
$\dot{K}$	12,28
$\dot{C}a \dddot{S}$	52,00
$\dddot{S}i$	19,20
	99,43

Das Kali war ohne Zweifel mit Kohlensäure verbunden, welche indess bei der geringen Menge des vom Wasser Gelösten nicht genau bestimmt werden kann. Da überhaupt die Kohlensäure in der Asche des Bodens zum Theil von den darin enthaltenen und mit verbrannten Pflanzen herrühren kann, so bestimmte ich die Kohlensäure in einer andern nicht verbrannten Menge des Bodens. Es waren in 100 Theilen nicht verbrannten, bei 100° C. getrockneten Bodens = 0,05 Theile Kohlensäure.

Auch hier ist die grosse Menge der im Wasser gelösten Kieselsäure bemerkenswerth, welche der Menge der Kieselsäure in der wässrigen Lösung der Gräser-Aschen entspricht.

Der vom Wasser ungelöste Rückstand ward mit Salpetersäure behandelt, wodurch 0,218 Grm. gelöst wurden.

In 100 Theilen dieser durch Säure gelösten Stoffe befanden sich:

Kalkerde	13,75	ursprünglich mit C̈ verbunden
Magnesia	5,04	
Kalkerde	11,91	durch Ammoniak gefällt
Magnesia	1,38	
Manganoxydul	7,33	
Eisenoxyd	31,64	
Thonerde	10,54	
Phosphorsäure	18,35	
	99,94	

Die Phosphorsäure reicht aus, um mit der ganzen Menge von Kalkerde, Magnesia und Manganoxydul, und einem kleineren Theile des Eisenoxyds dreibasische Salze zu bilden.

Das von Wasser und Säure Ungelöste wog 0,948 Grm. und enthielt in 100 Theilen:

Kalkerde	0,42
Magnesia	0,10
Eisenoxyd	0,83
Manganoxydul	0,14
Thonerde	2,32
Kieselsäure	96,07
	99,88

		In 100 Th.
Durch Wasser wurde gelöst	0,026 Grm.	2,18
„ Säure „ „	0,218 „	18,28
Rückstand	0,948 „	79,54
	1,192 Grm.	100,00

Die Zusammenstellung sämmtlicher Bestandtheile ergiebt folgende Zusammensetzung für den Boden in 100 Th.:

1. Durch Wasser gelöst.

Chlorkalium	sehr geringe Mengen = 0,005
Chlornatrium	0,07
Kali	0,42
Kalkerde	0,47
Phosphorsäure	0,02
Schwefelsäure	0,76
Kieselsäure	0,42

2. Durch Salpetersäure gelöst.

Kalkerde	4,70
Magnesia	1,17
Eisenoxyd	5,79
Manganoxydul	1,34
Thonerde	1,93
Phosphorsäure	3,35

3. Rückstand, welcher weder von Wasser noch Säure gelöst war.

Kalkerde	0,34
Magnesia	0,08
Eisenoxyd	0,66
Manganoxydul	0,11
Thonerde	1,84
Kieselsäure	76,53
	100,00

Berechnet man wegen des verhältnissmässig hohen Gehalts an anorganischer Materie auch für diese Bodenbestandtheile den Sauerstoffgehalt nach dem Grundsatze, welcher bei den Pflanzen bei dieser Gelegenheit in Anwendung gekommen ist, so ergiebt sich:

0,26	Kali aus der wässrigen Lösung enthalten Sauerstoff	0,04
2,51	Kalkerde a. d. sauren „ „ „	0,71
0,92	Magnesia a. d. „ „ „ „	0,36
3,69		1,11

Von den „Futtergräsern“, „süssen Gräsern“ wählte ich dasjenige aus, welches für das Beste gehalten und vom Viehe sehr gern gefressen wird, nämlich:

6. *Festuca elatior.*

Hoher Schwingel.

Dasselbe fand ich in ziemlicher Entfernung von den andern verbrannten Pflanzen auf einem Boden, der später näher beschrieben werden soll. 6 Grm. des frischen Grases wogen nach dem Austrocknen bei 100° C. noch 1,525 Grm. Zum Einäschern verwandte ich 26,73 Grm. des bei 100° C. getrockneten Grases, welche 9 Grm. Kohle und 3,124 Grm. Asche gaben. Also:

	In 100 Theilen.
Wasser	74,58
Organische Subst.	22,45
Asche	2,97
	100,00

Zur Analyse verwandte ich 3,124 Grm. Asche. Der wässrige Auszug wog nach dem Verdampfen und Austrocknen = 1,408 Grm. und enthielt in 100 Theilen:

Chlorkalium	25,63
Chlornatrium	20,31
Kali	35,79
Kalkerde	0,49
Schwefelsäure	3,69
Kohlensäure	11,71
Kieselsäure	2,34
	99,96

Hieraus lassen sich folgende Salze bilden:

KCl	25,63
NaCl	20,31
$\dot{K}\dddot{S}$	6,46
$\dot{K}\ddot{C}$	36,93
$\dot{K}_3\dddot{Si}$	9,44
$\dot{Ca}\dddot{S}$	1,20
	99,97

Sogleich fällt bei Vergleichung mit der wässrigen Lösung bei den sauren Gräsern die geringe Menge Kieselsäure auf, welche hier bei *Festuca* vom Wasser gelöst ist. Phosphorsäure ist in dieser Lösung durchaus nicht gefunden, dagegen sehr viel Chlorkalium. Der vom Wasser nicht gelöste Rückstand brauste sehr stark mit Salpetersäure, indem dabei Kohlensäure entwickelt wurde. Dieselbe war ohne Zweifel mit einer gewissen Menge der Erden verbunden, weshalb diese auch als kohlensaure zu bezeichnen sind.

Die Bestandtheile der sauren Lösung wogen = 1,039 Grm. und enthielten in 100 Theilen:

Kohlensaure Kalkerde	23,29
„ Magnesia	15,10
Kali	5,96
Natron	0,96
Kalkerde	13,95
Magnesia	4,52
Eisenoxyd	11,64
Manganoxydul	2,50
Phosphorsäure	22,03
	99,95

Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält:

$$\dot{\mathrm{Ca}}_3\ddot{\bar{\mathrm{P}}} + \dot{\mathrm{Mg}}_3\ddot{\bar{\mathrm{P}}} + \dot{\mathrm{Mn}}_3\ddot{\bar{\mathrm{P}}} + \dddot{\bar{\mathrm{F}}}\mathrm{e}\ddot{\bar{\mathrm{P}}} + \dddot{\bar{\mathrm{F}}}\mathrm{e}.$$

Da in diesem Niederschlage nicht die ganze vorher genannte Menge von Manganoxydul gefunden wurde, sondern nur 1,20 Grm., die übrigen 1,30 Grm. in der abfiltrirten Flüssigkeit, so sind die Bestandtheile der sauren Lösung sämmtlich so zu verbinden:

$\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$	23,29
$\dot{\mathrm{Mg}}\ddot{\mathrm{C}}$	15,10
$\dot{\mathrm{K}}$	5,96
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,96
$\dot{\mathrm{Mn}}$	1,30
$\dot{\mathrm{Ca}}_3\ddot{\bar{\mathrm{P}}}$	25,90
$\dot{\mathrm{Mg}}_3\ddot{\bar{\mathrm{P}}}$	9,92
$\dot{\mathrm{Mn}}_3\ddot{\bar{\mathrm{P}}}$	2,00
$\dddot{\bar{\mathrm{F}}}\mathrm{e}\ddot{\bar{\mathrm{P}}}$	8,19
$\dddot{\bar{\mathrm{F}}}\mathrm{e}$	7,33
	99,95

Der von Wasser und von der Salpetersäure ungelöste Rückstand war Kieselsäure und wog 0,677 Grm.

		In 100 Theilen.
In der wässrigen Lösung waren	1,408 Grm.	45,08
„ „ sauren „ „	1,039 „	33,24
Rückstand	0,677 „	21,68
	3,124 Grm.	100,00

Sämmtliche Bestandtheile der Asche bestanden also in 100 Theilen aus:

Chlorkalium	11,56
Chlornatrium	9,16
Kali	18,14
Natron	0,32
Kohlens. Kalkerde	7,74
„ Magnesia	5,02
Kalkerde	4,86
Magnesia	1,50
Eisenoxyd	3,87
Manganoxydul	0,83
Phosphorsäure	7,32
Schwefelsäure	1,67
Kohlensäure	5,28
Kieselsäure	22,73
	100,00

Berechnung des Sauerstoffgehalts der mit organischen Säuren oder Körpern in der lebenden Pflanze verbunden gewesenen Basen.

11,34	Kali aus der wässrigen Lösung		
1,98	„ aus der sauren Lösung		
13,32	Kali	enthalten Sauerstoff	2,26
0,32	Natron aus der sauren Lösung	„ „	0,08
4,33	Kalkerde a. der „ „	„ „	1,23
2,39	Magnesia a. der „ „	„ „	0,95
20,36			4,52

Der Boden, auf welchem *Festuca elatior* wuchs, trug auch andere sehr geschätzte Futtergräser, z. B. Species von *Poa* u. A. Schon äusserlich unterschied er sich sehr von dem Boden der sauren Gräser, indem er bedeutend weniger feucht war, eine viel geringere Menge organischer Substanz und dagegen sehr viel Quarzsand enthielt.

20 Grm. des frisch gesammelten Bodens wogen bei 100° C. ausgetrocknet noch 17,16 Grm. 35 Grm. des getrockneten Bodens verloren geglüht 2,5 Grm. Daraus ergiebt sich das Verhältniss:

	In 100 Th.
Wasser	14,20
Organische Subst.	6,12
Mineralsubstanzen	79,68
	100,00

Zur Analyse verwandte ich 32,547 Grm. des bei 100° getrockneten Bodens.

Der wässrige Auszug wog nach dem Verdampfen zur Trockne = 0,109 Grm. und enthielt in 100 Th.:

Chlorkalium	5,50
Chlornatrium	4,58
Kali	18,34
Kalkerde	23,85
Phosphorsäure	1,83
Schwefelsäure	38,53
Kieselsäure	7,33
	99,96

Zu Salzen verbunden:

KCl	5,50
NaCl	4,58
$\dot{K}_3 \dddot{P}$	5,50
$\dot{K} \dddot{S}$	10,09
$\dot{C}a\dddot{S}$	57,79
$\dot{K}$	9,17
$\dddot{S}i$	7,33
	99,96

Die Kohlensäure wurde wie beim vorhergehenden Versuche bestimmt. Sie betrug in 100 Theilen = 0,03. Durch Salpetersäure wurden aus dem vom Wasser nicht gelösten Rückstande 0,555 Theile ausgezogen, welche in 100 Theilen enthielten:

Kalkerde	20,88	vorher mit $\dddot{C}$ verbunden
Magnesia	2,34	
Manganoxydul	1,44	
Kalkerde	7,02	durch Ammoniak aus der sauren Lösung gefällt
Magnesia	2,16	
Thonerde	30,60	
Eisenoxyd	25,92	
Manganoxydul	1,98	
Phosphorsäure	7,56	
	99,90	

Die Phosphorsäure reicht fast aus, um mit der Kalkerde und mit der Magnesia dreibasische Salze zu bilden; das Manganoxydul, das Eisenoxydul und die Thonerde waren in dem Niederschlage nicht mit Phosphorsäure verbunden. Der vom Wasser und von der Säure ungelöste Rückstand wog = 31,883 Grm. und enthielt in 100 Th.:

Kalkerde	0,14
Magnesia	0,04
Thonerde	0,31
Eisenoxyd	0,11
Kieselsäure	99,28
	99,88

		In 100 Th.
Die wässrige Lösung enthielt	0,109 Grm.	0,34
„ saure „ „	0,555 „	1,71
Rückstand	31,883 „	97,95
	32,547 Grm.	100,00

Sämmtliche Bestandtheile zusammengestellt ergeben in 100 Theilen:

1. Wässrige Lösung.

Chlorkalium	0,01
Chlornatrium	0,01
Kali	0,06
Kalkerde	0,08
(Phosphorsäure	0,006)
Schwefelsäure	0 13
Kieselsäure	0,02

2. Saure Lösung.

Kalkerde	0,48
Magnesia	0,08
Eisenoxyd	0,45
Manganoxydul	0,06
Thonerde	0,52
Phosphorsäure	0,13

3. In Wasser und Säure unlöslicher Theil

Kalkerde	0,14
Magnesia	0,04
Eisenoxyd	0,11
Thonerde	0,31
Kieselsäure	97,37
	100,00

Wenn man auch hier den Sauerstoffgehalt der muthmaasslich an organische Substanz gebunden gewesener Basen berechnet, so ergiebt sich:

0,03	Kali aus der wassrigen	Lösung	enthalten	Sauerstoff	0,005
0,35	Kalkerde aus d. sauren	„	„	„	0,099
0,04	Magnesia aus d.	„	„	„	0,015
0,42					0,119

Die nun folgenden beiden Pflanzen, nämlich *Equisetum Telmateja* und *Equisetum arvense* sammelte ich in Westphalen, bei meinem jetzigen Wohnorte Höxter, auf einem in geologischer Beziehung nicht uninteressanten Boden. Ich fand sie am Weserufer an einem sehr hohen und abschüssigen Theile, welcher ein Braunkohlenlager bildet, welches wegen der Oertlichkeit, Gebirgsformation und namentlich wegen der zum Theil noch auffallend gut erhaltenen Pflanzenreste bemerkenswerth ist. Diese letzteren treten von dem Flussbette ab, bis zu den hohen abfal-

lenden Klippen hinauf, an vielen Stellen des Abhanges offen zu Tage, und tragen namentlich die genannten Pflanzen in ausserordentlicher Fülle und Ueppigkeit. Feuchtigkeit und starke Imprägnation mit Eisenoxydhydrat zeichnen ausserdem den Standort dieser Pflanzen aus.

IV. Equisetaceae.

7. *Equisetum Telmateja. Ehrh.*

Grosser Schachtelhalm.

Das Kraut ist erst im lufttrocknen Zustande gewogen, und das Wasser daher nicht genau zu bestimmen. Die übrigen Bestimmungen ergaben, dass 47 Theile lufttrocknen Krautes bei 100° C. getrocknet noch 42 wogen und 12 Th. Asche hinterliessen.

In 100 Theilen der bei 100° C. getrockneten Pflanze sind demnach enthalten:

Asche	28,57
Organische Materie	71,43
	100,00

Zur Analyse verbrauchte ich 2,408 Grm. Asche. Der in Wasser lösliche Theil wog — 0,428 Grm. und enthielt auf 100 berechnet:

Chlorkalium	55,84
Chlornatrium	6,30
Kali	6,77
Kalkerde	9,34
Phosphorsäure	0,46
Schwefelsäure	14,95
Kohlensäure	2,80
Kieselsäure	3,50
	99,96

Zu Salzen verbunden:

$K\overline{C}l$	55,84
$Na\overline{C}l$	6,30
$\dot{K}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}$	1,36
$\dot{C}a\dddot{S}$	22,68
$\dot{K}\dddot{S}$	3,50
$\dot{K}\ddot{C}$	5,83
$\ddot{C}$	0,95
$\dddot{S}i$	3,50
	99,96

Bemerkenswerth ist die grosse Menge Kalkerde in dieser wässrigen Lösung.

Die durch Behandlung von Salpetersäure aufgelösten Bestandtheile wogen 0,402 Grm. und bestanden in 100 Theilen aus:

Kali	0,22	
Natron	0,02	
Kohlens. Kalkerde	63,93	
„ Magnesia	13,43	
Kalkerde	2,73	durch Ammoniak gefällt
Magnesia	3,73	
Eisenoxyd	7,96	
Manganoxydul	0,74	
Phosphorsäure	7,21	
	99,97	

Obige kohlensaure Erden mussten als solche bezeichnet werden, da der vom Wasser ungelöste Rückstand mit der Salpetersäure behandelt eine Entwicklung von Kohlensäure zeigte, und die Gewichtsverminderung gerade der zu jenen Erden gehörigen Menge Kohlensäure entsprach. Die Phosphorsäure reicht in dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage aus, um mit der Kalkerde, Magnesia und mit dem Mangan dreibasische phosphorsaure Salze zu bilden, so dass die Formel für den Niederschlag diese ist:

$$\dot{C}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{M}g_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{M}n_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dddot{\bar{F}}e.$$

Der von der Säure nicht gelöste Rückstand wog 1,578 Grm. und verhielt sich wie reine Kieselsäure.

		In 100 Th.
Durch Wasser gelöst	0,428 Grm.	17,77
„ Säure „	0,402 „	16,70
Rückstand	1,578 „	65,53
	2,408 Grm.	100,00

Sämmtliche Bestandtheile zusammengestellt und auf 100 Theile Asche berechnet, ergeben:

Chlorkalium	9,92
Chlornatrium	1,12
Kali	1,23
(Natron	0,003)
Kohlens. Kalkerde	10,67
„ Magnesia	2,24
Kalkerde	2,11
Magnesia	0,62
Eisenoxyd	1,33
Manganoxydul	0,12
Phosphorsäure	1,28
Schwefelsäure	2,65
Kohlensäure	0,49
Kieselsäure	66,15
	99,93

Berechnung der Sauerstoffmenge der Basen, welche ursprüngli an Pflanzensäure gebunden waren.

0,70	Kali aus der wässrigen Lösung		
0,03	„ „ „ sauren „		
0,73	Kali	enthalten Sauerstoff	0,12
5,97	Kalkerde aus der sauren Lösung	„ „	1,70
1,06	Magnesia „ „ „ „	„ „	0,42
7,76			2,24

8. *Equisetum arvense. L.*

Acker-Schachtelhalm.

In 100 Theilen der frischen Pflanze sind enthalten:

Wasser	78,45
Organische Substanz	17,48
Asche	4,07
	100,00.

Zur Analyse benutzte ich 0,710 Grm. Asche. Durc Wasser wurden davon gelöst 0,287 Grm. Dieselben en hielten auf 100 Theile berechnet:

Chlorkalium	29, 92
Chlornatrium	2,08
Kali	24,99
Kalkerde	10,09
Phosphorsäure	0,20
Schwefelsäure	24,70
Kohlensäure	2,43
Kieselsäure	5,56
	99,97

Zu Salzen verbunden:

KCl	29,92
$NaCl$	2,08
$\dot{K}_3\dddot{P}$	0,60
$\dot{C}a\dddot{S}$	24,50
$\dot{K}\dddot{S}$	22,40
$\dot{K}\ddot{C}$	7,63
$\dot{K}$	7,28
$\dddot{S}i$	5,56
	99,97

Bemerkenswerth hierbei ist die grosse Menge schwelsaurer Verbindungen. Die überwiegend grosse Menge :s Chlorkaliums in der wässrigen Lösung bei *Eq. Telzteja* ist hier zum Theil durch schwefelsaures Kali vereten. Das Kali ist in etwas grösserer Menge in dem erhältnisse von 7,28 zu 5,56 $\dddot{S}i$ vorhanden, als ausreicht, n ein neutrales Salz zu bilden.

Durch Salpetersäure wurde aus dem vom Wasser Unılösten 0,145 Grm. aufgenommen. Diese enthielten in 0 Theilen:

Kali	6,01	
Natron	0,15	
Kalkerde	50,98	vorher an $\ddot{C}$ gebunden
Magnesia	11,71	
Kalkerde	12,40	durch Ammoniak gefällt
Magnesia	2,06	
Eisenoxyd	3,44	
Manganoxydul	0,12	
Phosphorsäure	13,09	
	99,96	

Das Verhältniss der Phosphorsäure zu den Basen in :m durch Ammoniak entstandenen Niederschlage war ıch der Formel:

$$\dot{C}a_3\dddot{\dot{P}} + \dot{M}g_3\dddot{\dot{P}} + \dot{M}n_3\dddot{\dot{P}} + \dddot{F}e.$$

Der in Wasser und Säure unlösliche Rückstand wog ›ch 0,278 Grm. und verhielt sich wie reine Kieselsäure.

		In 100 Th.
Durch Wasser gelöst	0,287 Grm.	40,42
„ Säure „	0,145 „	20,42
Rückstand	0,278 „	39,16
	0,710 Grm.	100,00

Sämmtliche Bestandtheile zusammengestellt und auf 0 Theile Asche berechnet ergeben:

Chlorkalium	12,09
Chlornatrium	0,84
Kali	11,32
Natron	0,03
Kalkerde	17,01
Magnesia	2,81
Eisenoxyd	0,70
Manganoxydul	0,02
Phosphorsaure	2,75
Schwefelsäure	9,98
Kohlensäure	0,98
Kieselsäure	41,40
	99,93

Die Berechnung des Sauerstoffgehalts derjenigen Basen, welche vermuthlich in der lebenden Pflanze an Pflanzensäure gebunden waren, ergiebt:

2,10	Kali aus der wässrigen Lösung.	
1,22	Kali aus der sauren „	
3,32	Kali enthalten Sauerstoff	0,56
(0,03	Natron aus der sauren Lösung enthalten Sauerstoff:	0,007)
10,41	Kalkerde aus der sauren Lösung enthalten Sauerstoff:	2,97
2,39	Magnesia „ „ „ „ „ „	0,95
16,12		4,48

Nach Mittheilung einer folgenden Reihe von Analysen, Seepflanzen betreffend, werde ich mich allgemeiner darüber auslassen, zu welchen Folgerungen in Bezug auf das Verhältniss der unorganischen Bestandtheile zum vegetativen Leben überhaupt, die Resultate meiner Untersuchungen berechtigen. Bei dieser Gelegenheit will ich nur kurz Einiges hervorheben, was bei Vergleichung der vorangeschickten Analysen untereinander, sofort in die Augen fällt. —

Vergleicht man zunächst die Zusammensetzung der besprochenen Pflanzen in der Art, dass man den Procentgehalt an unorganischen Verbindungen und an organischer Substanz berücksichtigt, so stellt sich unter diesen durchweg kein bestimmtes Verhältniss in der Weise etwa heraus, dass mit einer wachsenden Menge von Asche eine proportionale Vermehrung oder Verminderung der organischen Substanz verbunden sei. Während einigemale mit einer zunehmenden Aschenmenge auch der Gehalt an organischer Substanz wächst, nimmt in anderen Fällen bei grösserer Aschenmenge die Masse der organischen Substanz ab. — Auch wenn man die einzelnen Bestandtheile

der Asche, welche gewöhnlich für weniger wichtig für die chemische Thätigkeit im Pflanzenleben gehalten werden, in Abzug bringt, z. B. die Kieselsäure, so ist demungeachtet ein solches Verhältniss nicht zu finden. Eben so wenig ist ein bestimmtes Verhältniss zwischen der Menge der einzelnen Bestandtheile der Asche und der Menge der organischen Substanz herauszufinden, so dass man nicht sagen kann: dieser oder jener Bestandtheil in grösserer oder geringerer Menge übt einen sichtbaren Einfluss aus auf die organische Pflanzensubstanz im Allgemeinen. Ob indess für die organische Entwicklung einer bestimmten einzelnen Pflanzenspecies, ein bestimmter Bestandtheil der Asche besonders günstig wirkt, diese Frage kann durch diese Analysen nicht erledigt werden, indem dazu vergleichende Untersuchungen bei derselben Pflanzenspecies angestellt werden müssen. Vergleicht man aber die einzelnen Bestandtheile einer Asche unter sich, und dann ferner die Bestandtheile sämmtlicher Aschen untereinander, so ergeben sich keine uninteressante Resultate. — Bei den einzelnen Analysen schon machte ich auf einzelne interessante Erscheinungen aufmerksam. Hervorzuheben ist noch die fast durchgängig überwiegende Menge von Kieselsäure, welche in *Equis. Telmateja* auf 66,15 in 100 Theile der Asche steigt. Die Kieselsäure ist bei den besprochenen Pflanzen, namentlich bei *Phragmites communis*, und bei den hohen festen *Equisetaceen* kein unwesentlicher und zufälliger Bestandtheil, wenn auch nicht für den Lebensprocess, so doch für die Form der Pflanze, aber die Art ihrer Aufnahme und Absonderung ist durchaus noch nicht erklärt. Da der Kaligehalt fast durchgängig im umgekehrten Verhältnisse mit der Menge der Kieselsäure steht, so kann die Aufnahme derselben durch die Vermittlung von Alkalien nicht stattgefunden haben, da diese, sowie auch das Chlorkalium, welches, wie früher erwähnt, nach Rose's Meinung unter Umständen mit Kieselsäure ein lösliches Salz bilden könne, doch wohl nur für die in die wässrige Lösung aufgenommene kleinere Menge Kieselsäure in Betracht kommen. Ihre Absonderung kann durch vegetabilische Säuren nicht bewirkt sein, indem wir sehen, dass

gerade die an Kieselsäure reichsten dieser Pflanzen, die geringste Menge solcher Basen aufzuweisen haben, welche vermuthlich an vegetabilische Säuren gebunden waren, diese selbst also wohl in geringster Menge enthalten haben müssen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Absonderung der Kieselsäure besonders unter dem Einflusse des Respirationsprocesses steht. Die Mengen der Eisen-, Mangan- und schwefelsauren Verbindungen sind relativ klein, keineswegs jedoch sind sie wohl für ganz unwesentlich zu erachten, da sie in allen diesen Pflanzen auftreten. In den *Equisetaceen* ist der Gehalt an Schwefelsäure sogar grösser als der an Phosphorsäure, und scheint diese zu vertreten. Es verdient noch bemerkt zu werden, dass in *Carex acuta* die Menge des Manganoxyduls die des Eisens übersteigt, wie denn auch im allgemeinen die von mir gefundenen Mengen des ersteren nicht zu übersehen sind.

Eine Vergleichung der verschiedenen Aschen unter sich ergiebt zuerst das Resultat, dass die Menge der Asche selbst, wenigstens bei den zuerst aufgeführten, nicht sehr differirt. Drei von den Pflanzen, welche unmittelbar nebeneinander gewachsen waren, nämlich *Carex acuta*, *Eriophorum vaginatum* und *Juncus communis*, haben die Aschenmengen: 1,12, 1,22 und 1,42. Ebenso ist nicht zu übersehen, dass sämmtliche Aschen qualitativ nicht verschieden sind, sie enthalten alle die nämlichen Bestandtheile. Aber nicht unerheblich erscheint der Unterschied bei sämmtlichen Aschen, wenn man die Menge der einzelnen Bestandtheile in Betracht zieht. Mag man die Verhältnisse, in welcher die einzelnen Bestandtheile einer Asche zu einander stehen, zusammenhalten mit dem Verhältnisse der entsprechenden Bestandtheile in anderen Aschen, oder mag man die absoluten Mengen der entsprechenden Bestandtheile in allen Aschen mit einander vergleichen, man wird in jedem Falle sehr bunte Zahlen bekommen. Selbst die Pflanzen, welche unmittelbar nebeneinander gewachsen sind, und zum Theil derselben Art angehören, z. B. *Carex remota* und *C. acuta*, sowie die *Equisetaceen*, zeigen so sehr ungleiche Gewichtsverhältnisse ihrer Aschenbestandtheile, dass unter diesen Umständen diese Differenz keine zufällige

genannt werden kann. In wie weit sie als eine wesentliche und specifische angesehen werden muss, auf diese Frage gedenke ich bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen. Um auf die Verhältnisse der Basen, welche in der lebenden Pflanze wahrscheinlich mit organischer Säure verbunden waren, so wie auch den Sauerstoffgehalt dieser Basen deutlicher übersehen zu können, werde ich diese jetzt noch einmal kurz zusammenstellen:

	I. Menge der pflanzensauren Basen.	II. Deren Sauerstoffgehalt.	III. Sauerstoffgch. für 100 Th. an Basen.
Carex remota	27,07	7,07	26,11
Carex acuta	25,50	5,87	23,01
Eriophorum vaginatum	24,23	5,63	23,23
Juncus communis	33,32	7,45	22,35
Phragmites communis	26,28	6,83	25,98
Festuca elatior	20,36	4,52	22,20
Equisetum Telmateja	7,76	2,24	28,86
Equisetum arvense	16,15	4,48	27,73

Die Reihen I und II ergeben im Allgemeinen keine grosse Uebereinstimmung; am annährendsten sind noch die Zahlen bei den zuerst aufgeführten 5 Pflanzen, welche ich vorzugsweise als „saure Gräser" bezeichnet habe, am meisten auseinandergehend bei den beiden letzten. Dagegen ist die Differenz in der III. Reihe, in welcher der Sauerstoffgehalt auf 100 Theile der Basen berechnet wurde, viel geringer. Daraus folgt, dass die Basen, welche mit organischer Säure in den Pflanzen verbunden waren, wohl quantitativ, weniger aber qualitativ verschieden waren, und demnach also ist man zu dem Schlusse berechtigt, dass auch die Menge der Pflanzensäure, selbst in verschiedenen Species derselben Art auseinandergehe, dass diese Säuren selbst aber eine nahe zu gleich grosse Sättigungscapacität besitzen, also wohl nahe verwandt oder vielleicht dieselben sind. Eine Vergleichung der Aschen mit den zugehörigen Boden, ergiebt, dass die Pflanzen von allen Bestandtheilen des Bodens enthalten, mit Ausnahme der Thonerde, welche ich in keiner dieser Aschen gefunden habe. Uebrigens erhellt aus einer genauen Vergleichung der beiden sehr verschiedenen Bodenarten, und andererseits der Pflanzen, welche darauf wuchsen, dass den letzteren ein bestimmtes Wahlvermögen in Bezug auf die Quantität der von ihnen

aufzunehmenden Stoffe nicht abgesprochen werden kann. Lässt sich auch die Erscheinung, dass eine Pflanze gerade von den Bodenbestandtheilen verhältnissmässig viel enthält, an welchen ihr Boden mit Rücksicht auf seine anderen Bestandtheile arm genannt werden kann, und umgekehrt, durch die verschiedene Löslichkeit der Bodenbestandtheile in vielen Fällen erklären, so reicht diese Erklärung dann nicht aus, wenn zwei Bodenarten, die in der Qualität ihrer Bestandtheile gleich, in deren Quantität aber sehr ungleich sind, verschiedene Pflanzenarten hervorbringen, deren qualitativ nicht verschiedene Aschenbestandtheile zum Theil in einem umgekehrten Verhältnisse, ihre Menge betreffend, zu einander stehen, als dieses bei den beiden Bodenarten rücksichtlich derselben Bestandtheile stattfindet. Vergleicht man z. B. in den vorliegenden Fällen die beiden Bodenarten mit einander, so findet man, dass sie sehr ungleiche Mengen an Chlornatrium, Kalkerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure enthalten, und zwar enthält der Boden. welcher *Festuca elatior* trägt, eine wesentlich geringere Menge davon, als der Boden, welcher zu *Carex remota* und *Carex acuta*, *Eriophor. vaginat.* und *Juncus communis* gehört. Dagegen ist der Gehalt an Kieselsäure in letzterem Boden geringer, als in ersterem. — Vergleicht man nun anderseits die Aschen der Pflanzen, welche auf diesen beiden Bodenarten gewachsen sind mit einander, so findet man, dass ein auffallend verschiedenes Verhältniss in Bezug auf obengenannte Bestandtheile stattfindet. Die Asche von *Festuca elatior* enthält im Allgemeinen mehr Chlornatrinm, mehr Kalkerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure, als die der anderen Pflanzen, und zum Theil auch weniger Kieselsäure als diese. Offenbar stehen die Bestandtheile der Bodenarten einerseits, und die ihrer zugehörigen Pflanzen anderseits mit einander verglichen mindestens in einem sehr grossen Missverhältnisse. Diese Erscheinungen können unter diesen Umständen keine zufälligen genannt werden, vielmehr scheint man zu dem Schlusse berechtigt, dass unter sonst günstigen Verhältnissen, unter welche ohne Zweifel auch physikalische und mechanische zu rechnen sind, die Mischungsverhältnisse

der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen in einer nicht geringen Unabhängigkeit von denen des Bodens stehen.

In dem Vorhergehenden ist rücksichtlich der Asche der „sauren" und der „süssen" Gräser und ihrer zugehörigen Bodenarten der Unterschied unter den einzelnen Bestandtheilen schon grösstentheils hervorgehoben. Die Menge der organischen Substanz erscheint verhältnissmässig grösser in den „sauren Gräsern" und in ihrem Boden, als in *Festuca elatior* und dem zugehörigen Boden; dagegen findet ein umgekehrtes Verhältniss mit der Menge der unorganischen Bestandtheile statt. Die Menge der Kieselsäure ist mit Rücksicht auf die Aschenmenge, in den „sauren Gräsern" im Allgemeinen höher, und namentlich ist die grosse Menge Kieselsäure, welche ich in der wässrigen Lösung der Asche der „sauren Gräser" fand, nicht zu übersehen. Dagegen enthält die wässrige Lösung der *Festuca elatior* eine viel bedeutendere Menge Chlorkalium als die meisten der „sauren Gräser." Die Menge der Kieselsäure in der letzteren ist ohne Zweifel, nicht ohne Einfluss auf den Umstand, dass sie dem Viehe als Nahrungsmittel nicht zuträglich sind. Die Ansichten der früheren, und selbst sehr geschätzter Agronomen hierüber, konnten nur bei dem Mangel genauer Untersuchungen aufgestellt werden. So z. B. sagen der berühmte Thaer*), und auch Sprengel**), ein „saurer Boden" sei derjenige zu nennen, welcher viel Eisen, Mangan und Humussäure enthalte, und Sprengel nennt „saure Futter" diejenigen, welche viel Eisen enthalten, denn dadurch würden sie unschmackhaft, und sie seien nicht nahrungsfähig für das Vieh, wie man dieses aus den Haut-Krankheiten, an der geringeren Menge Milch etc. ersehen könne. Thaer ist der Ansicht, der Eisengehalt des Bodens ziehe den Sauerstoff aus der Luft an, wodurch der Schwefel, Phosphor und andere Körper oxydirt würden, wodurch sich ein grosser Gehalt an Schwefelsäure und Phosphorsäure erklären lasse. — Diese An-

*) Thaer: Einleitung zur Kenntniss der englischen Landwirthschaft. S. 130 etc.

**) Sprengel's Bodenkunde II. Aufl. S. 174 etc.

sichten sind offenbar mit Rücksicht auf die vorangeschickten Analysen unhaltbar. Ein Blick auf den Gehalt an diesen Bestandtheilen in den verschiedenen Aschen genügt, um überzeugt zu werden, dass darnach die „sauren Futter" weder benannt werden können, noch dadurch charakterisirt sind. Die Bezeichnung „saure", wenn sie überhaupt hier einer Mineralsäure gelten könnte, kann nur Anwendung auf die Kieselsäure finden. — Bei Vergleichung der beiden Bodenarten fällt besonders die grosse Menge Wasser in dem Boden der „sauren Gräser", und in dem der „süssen Gräser" die grosse Menge der Mineralsubstanzen auf, welche vorzugsweise aus Sand bestehen. Und somit kann man sagen, dass die sogenannten „sauren Gräser" besonders gut auf einem recht feuchten und an organischen Bestandtheilen reichen Boden, z. B. auf Torfboden u. dergl. gedeihen, die Futtergräser aber auf trocknem Boden.

XXIII.

Beitrag zur Kenntniss des Kaffes und vegetabilischer Surrogate desselben.

Die Commission, welche zur Erforschung der gewöhnlichen vegetabilischen Verfälschungsmittel des käuflichen gemahlenen Kaffes erwählt war, und aus T. Graham, J. Stenhouse und D. Campbell bestand, erstattet einen Bericht (*Quarterly Journ. of the Chem. Soc. IX. Nv. XXXIII. p.* 33), aus welchem zwar keine eben befriedigende Lösung ihrer Aufgabe zu ersehen, der indess manche berücksichtigenswerthe Beiträge zur chemischen Kenntniss mehrer Substanzen liefert.

Die havarirte (durch Seewasser beschädigte) Kaffebohne hat ihr Aroma, ihren bittern Geschmack und das ganze Caffeïn verloren und enthält nur noch 12 p. C. durch heisses Wasser ausziehbare Stoffe. Eben so werthlos wird die

Bohne durch eine Art Gährung, wenn sie eine Zeit lang in feuchtem Zustande erhalten wird.

Der braune Bitterstoff, welcher nach dem Rösten des Kaffes entsteht, soll seine Entstehung hauptsächlich dem in der Bohne vorhandenen Zucker verdanken, der in Caramel übergeht. Der aromatische Stoff im gerösteten Kaffe ist ein braunes Oel, schwerer als Wasser, löslich in Aether und ein wenig in siedendem Wasser, von Boutron und Frémy Kaffeon genannt; es besitzt die Eigenschaft, in höchst geringer Menge 2—3 Pinten Wasser aromatisch zu machen, und stammt aus dem löslichen Theil der gerösteten Bohne. Die Kaffesäure der rohen Bohne wandelt sich durch Rösten in eine Säure mit anderen Eigenschaften um.

Keine Frucht hat bis jetzt als Ersatzmittel für den Kaffee zu gelten Anspruch machen können. In Frankreich hat man die Körner der Cerealien, die Früchte von *Iris pseudo-acorus*, *Cicer arietinum*, *Astragalus boëticus*, *Hibiscus esculentus*, Stechpalme, spanisch Geniste, Eicheln, Kastanien, *Lupinus angustifol;* Erbsen, Bohnen, Pferdebohnen, Sonnenblumen und viele andere versucht, aber von allen diesen scheint nur die geröstete Frucht von *Iris pseudo-acorus* in ihrem Aroma einige Aehnlichkeit mit dem Kaffe dargeboten zu haben.

In Deutschland hat man sich besonders gerösteter Wurzeln von *Cichor. int.*, Mohrrüben und Runkelrüben mehr als Zusatz, denn als Ersatzmittel des Kaffes bedient und anderwärts auch der Wurzeln von *Cyperus esculent.*, *Arachis hypogaea*, *Galium aparine*, *Polypod. filix mas* und *Ruscus aculeatus.* Dass Cichorien und Rüben namentlich vor den andern Wurzeln den Vorzug erhalten, suchen die Verfasser wesentlich dadurch zu erklären, dass dieselben wegen ihres grossen Zuckergehalts am meisten Caramel liefern und darum unserm Geschmack am meiten zusagten.

Um eine Verfälschung der vorher genannten oder auch anderer bestimmter vegetabilischen Substanzen im gemahlenen Kaffe zu erkennen, ist die Aufsuchung des Kaffeïns zu mühselig und von zu unsicherem Erfolg und man muss sich daher begnügen, eine Reihe vergleichender Versuche

zu machen, welche theils in dem Vergleich der Farbenintensität eines Infusums mit einer Caramellösung, in deren jeder 1 Th. Substanz mit 200 Th. Wasser gelöst sind, bestehen, theils in der Ermittelung des spec. Gew., indem 1 Th. Kaffe mit 10 Th. Wasser behandelt, eine Lösung von 1008—1009,5 spec. Gew. liefert, theils in der Erforschung des Zuckergehalts, theils in der Vergleichung der Aschenbestandtheile. Für die Vergleichung der Farbenintensität und des spec. Gew. der Infusa haben die Verfasser eine Tabelle mit dem Werth für eine grosse Anzahl Verfälschungsmittel entworfen, aber die Entscheidung wird gewiss sehr unsicher, so bald mehre Verfälschungsmittel von entgegengesetztem Werth zugleich anwesend sind.

In Bezug auf den Zuckergehalt ergab sich, dass aus den grünen Bohnen krystallisirter Rohrzucker gewonnen werden kann, aber es steht zu vermuthen, dass ein grösserer Antheil in Verbindung als Glucoside da sei, wiewohl sich noch kein solches isoliren liess. Die Gährung des Zuckers im gerösteten Kaffee wird durch die andern brenzlichen Stoffe und ätherischen Oele nicht beeinträchtigt und man kann daher aus den zuckerreichen Wurzeln, deren Zuckergehalt nur kaum zur Hälfte durch Rösten zersetzt wird, Alkohol gewinnen. Es ist eigenthümlich dass des Kaffes Zuckergehalt beim Rösten fast völlig zerstört wird und die Verfasser glauben daher die Gebundenheit des Zuckers als Glucoside annehmen zu können. Der Zuckergehalt in folgenden Kaffesorten stellte sich folgendermassen heraus:

	Vor d. Rösten. p. C.	Nach d. Rösten. p. C.
Wilder Ceylon	5,70	0,46
Plantagen-Ceylon	7,52	1,14
„	7,48	0,63
„	7,70	0,0
„	7,10	0,0
Java	6,73	0,48
Costa Rica	6,72	0,49
„ „	6,87	0,40
Jamaica	7,78	0,0
Mocca	7,46	0,50
„	6,40	0,0
Neilyherry	6,20	0,0

Der Zuckergehalt in nachstehenden Wurzeln und Früchten verhielt sich so:

	Roh. p. C.	Geröstet. p. C.
Ausländische Cichorie	23,76	11,98
Gurresey „	30,49	15,96
englische „	35,23	17,98
„ „ (Yorkschire)	32,06	9,86
Mangoldwurzel	23,68	9,96
Mohrrüben	31,98	1,53
Turnips	30,48	9,65
Rothe Rüben	24,06	7,24
Löwenzahnwurzel	21,96	9,08
Pastinaken	21,70	6,98
Bouka (ein Surrogat)	—	5,82
Eicheln	3,64	2,70
Braunes Malz	8,58	—
Schwarzes Malz	—	1,66
Pferdebohnen	—	1,62
Erbsen (graue)	—	1,08
Mais	—	0,82
Roggenmehl	—	1,96
Brodkrumen	—	1,78
Lupinen	—	0,74

Um aus der Zusammensetzung der Aschen einen Schluss auf Verfälschung des Kaffes machen zu können, wurden viele Aschenanalysen gemacht, aus denen sich ergab, dass die Asche des Kaffes sich namentlich durch die Abwesenheit des Natrons und der Kieselsäure und den reichen Gehalt an Kohlensäure characterisirt. Die Resultate der Analysen finden sich in nachstehenden Uebersichten. Die Zahlen geben die Zusammensetzung in 100 Theilen der Asche an.

	Kaffesorten.							Cichoriensorten.				Verschiedene Früchte u. Wurzeln.				
	Ceylon-Plant.	Ceylon wild.	Java.	Costa Rica.	Jamaica.	Mocca.	Neilgherry.	Schwrz. Yorksh.	Englisch.	Fremde.	Guernsey.	Lupinen.	Eicheln.	Mais.	Pastinaken.	Löwenzahn.
$\dot{K}$	55,10	52,72	54,00	53,20	53,72	51,52	55,80	33,48	24,88	29,56	32,07	33,54	54,93	30,74	56,54	17,95
$\dot{Na}$	—	—	—	—	—	—	—	8,12	15,10	2,04	3,81	17,75	0,63	—	—	30,95
$\dot{Ca}$	4,10	4,58	4,11	4,61	6,16	5,87	5,68	9,38	9,60	5,00	5,31	7,75	6,01	3,06	6,85	11,43
$\dot{Mg}$	8,42	8,46	8,20	8,66	8,37	8,87	8,49	5,27	7,22	3,42	3,85	6,18	4,32	14,72	6,49	1,31
$\dddot{\bar{F}}e$	0,45	0,98	0,73	0,63	0,44	0,44	0,61	3,81	3,13	5,32	3,52	—	0,54	0,84	0,53	1,27
$\dddot{S}$	3,62	4,48	3,49	3,82	3,10	5,26	3,09	10,29	10,53	5,38	6,01	6,80	4,79	4,13	4,07	2,37
Cl	1,11	0,45	0,26	1,00	0,72	0,59	0,60	4,93	4,68	3,23	4,56	2,11	2,51	0,50	2,09	3,84
$\ddot{C}$	17,47	16,93	18,13	16,34	16,54	16,98	14,92	1,78	2,88	2,80	3,19	0,56	13,69	—	11,44	6.21
$\dddot{\ddot{P}}$	10,36	11,60	11,05	10,80	11,13	10,15	10,85	10,66	11,27	7,06	6,65	25,53	11,15	44,50	13,84	11,21
$\dddot{Si}$	—	—	—	—	—	—	—	3,8	2,61	12,75	10,52	0,87	1,01	1,78	0,57	11,26
Sand	—	—	—	—	—	—	—	9,32	8,08	23,10	20,19	—	—			
Summa	100,63	100,20	99,97	99,06	100,18	99,68	100,04	100,85	99,98	100,66	99,68	101,09	99,58	100,27	102,42	97,80

Die Quantität Stickstoff in geröstetem Kaffe betrug zwischen 2,5 und 3 p. C., in der rohen ausländischen Cichorie 1,51 p. C., in derselben geröstet 1,42 p. C., in der englischen roh 1,86 p. C. geröstet 1,74 p. C.

Die Gründe, durch welche Rochleder die Existenz der Citronen- und Palmitinsäure in dem Kaffe zu erhärten sucht, scheinen den Verf. nicht entscheidend und die Formeln dieses Chemikers für Kaffe- und Viridinsäure sehr zweifelhaft. Eben so konnten sie die Angabe Rochleder's, dass aus trockner Kaffesäure durch Destillation Brenzcatechin entstehe, nicht bestätigen, obwohl sie mit beträchtlichen Mengen arbeiteten.

Nicht minder bestreiten sie das Vorkommen der Kaffesäure im Paraguay-Thee, welches Rochleder behauptet. Es kommt zwar eine Säure in diesem Thee vor, welche der Kaffesäure ähnelt, aber nicht mit ihr identisch ist. Beide unterscheiden sich wesentlich von einander durch den eigenthümlichen Geruch, welchen sie beim Erhitzen in offenen Gefässen verbreiten.

Zur Darstellung des Kaffeïns wurde bei 100° getrockneter roher Kaffe mit kochendem Wasser völlig erschöpft, der etwas eingedampfte Auszug zuerst mit $\dot{Pb}\bar{A}$, dann mit $\dot{Pb}_3\bar{A}$ gefällt und das Filtrat davon zur Trockne gedampft, nachdem zuvor durch Salzsäure der Ueberschuss des Bleisalzes entfernt war. Die trockne Masse zog man mit starkem Weingeist aus und verdampfte diese Lösung zur Syrupsdicke, worauf aus ihr nach längerer Zeit das Kaffeïn in Krystallen sich ausschied, die abgepresst und aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden.

Die Quantität des Kaffeïns betrug

im rohen Kaffe aus Ceylon, wilder	0,8
„ „ „ „ „ „	0,8
„ „ „ „ „ „	1,01
„ „ „ „ „ Plantagen	0,54
„ „ „ „ „ „	0,83

Wenn Kaffeïn in einer Mischung, die ungefähr 10 p. C. Kaffe enthält, entdeckt und ausgezogen werden soll, so gelingt dies am bequemsten durch Eindampfen des Infusums mit Kalk und Ausziehen der trocknen Masse mit

Aether. Die bekannte Reaction mit Salpetersäure und Ammoniakgas characterisirt das Kaffeïn hinlänglich.

Die Kaffesäure, welche Rochleder Kaffegerbsäure nennt, rechnen die Verf. nicht zu den Gerbstoffen, da sie nicht Leimlösung fällt. Sie ist vielmehr der Kaffepflanze ganz eigenthümlich und man kann durch ihre Umwandlung in Chinon, die leicht gelingt, die Anwesenheit von Kaffe überall constatiren, vorausgesetzt, dass die Säure nicht zerstört ist. Um Chinon darzustellen, vermischt man die syrupsdicke Abkochung mit dem 4fachen Gewicht Braunstein und setzt dazu 1 Th. mit gleichem Volum Wasser vermischtes Vitriolöl. Sogleich füllt sich Hals und Vorlage des Destillationsgefässes mit Krystallen von Chinon und mit dem gelben Destillat kann man die bekannten Reactionen des Chinons noch weiter anstellen.

Die eigenthümlichen Säuren des Paraguaythees, des Thees, der Cinchoneen und von *Ilex aquifolium* haben mit mit der Kaffesäure die Eigenschnft gemein, Chinon zu liefern.

XXIV.

Untersuchung von Concrementen aus thierischen Geweben.

Schlossberger hat Krystalle aus den Malpighischen Gefässen der Raupen und Concremente aus dem Bojanusschen Organ von *Pinna nobilis* untersucht (Ann. der Chem. u. Oharm. XCVIII, 354. fl.). Das Resultat davon theilen wir nachstehend mit.

1. *Die Krystalle in den Malpighischen Gefässen* der Eichenspinnerraupe bildeten meist isolirte glänzende farblose Körper, die in der Regel nur eine quadratische oder oblonge Fläche erkennen liessen. Sie waren unlöslich in Wasser, Alkohol Aether und Essigsäure, gaben keine Reaction auf Harnsäure, lösten sich in verdünnter Salz- oder

Salpetersäure und verhielten sich überhaupt wie oxalsaurer Kalk.

Demnach kommt neben der Harnsäure auch die Oxalsäure als Bestandtheil sowohl des menschlichen als des Insecten-Harns vor.

Vielleicht sind die von Meckel in den Malpighischen Gefässen der Raupe von *Sphinx convoluli* und die von Leydig in den Nierenkanälen von *Bombyx rubi* und *Julus* beobachteten Krystalle mit den oben beschriebenen identisch?

2. *Die Concremente aus dem Bojanusschen Organ* bestanden aus zwei rundlichen erbsengrossen Steinchen, von denen das eine schwarz, das andere hellbraun war, sonst beide von gleicher mikroskopischer und chemischer Beschaffenheit. Jeder Stein bestand aus einer grossen Anzahl kleiner rundlicher Körner, die unter einander nur locker verkittet waren, das Ganze einem Maulbeerstein ähnlich mit abgerundeten Höckern. Daher zerbröckelten die Steine leicht zu einem Haufwerk kleiner, eiförmiger, schwarzbrauner und hellbrauner Körper, letztere concentrisch gestreift; die Streifung zeigte sich besonders deutlich nach mehrmaligem Auskochen mit Kali.

Wasser und Weingeist zogen kaum eine Spur gelben Farbstoffs aus, Aether gar nichts. Verdünnte Säuren bewirkten etwas Aufbrausen. Beim Glühen Geruch nach brennendem Horn, keine Schmelzung noch Aufblähen, der graugelbe Rückstand betrug 64,32 p. C.

Harnsäure fand sich durchaus nicht. Die Mineralbestandtheile waren phosphorsaure Kalk- und Bittererde, 1,86 p. C. $\dot{Ca}\ddot{C}$ und eine ansehnliche Menge Eisenoxyd.

Mit starker Salzsäure zersetzten sich die Körper, indem sich die Säure schnell braun färbte und braune Flocken ausschieden.

Der braune Farbstoff löste sich am besten in kochender Kalilauge mit dunkelbraunrother Farbe, wobei sich reichlich Ammoniak entwickelte und die Körner lösten sich darauf in Salzsänre mit gelber Farbe.

Der braune Farbstoff schied sich aus der Kalilösung

bei Zusatz von Salzsäure aus und war nicht ganz unlöslich in der Säure, aber fast völlig in Wasser und Weingeist und ganz unlöslich in Aether, dagegen löste er sich langsam in Ammoniak; ebenso in Vitriolöl. Durch concentrirte warme Salpetersäure wurde er schnell zerstört. Beim Erhitzen roch er stark nach brennendem Horn.

Der Verf. erkennt in diesem Farbstoff manche chemische Analogien mit dem *Pigmentum nigrum* des Menschen und höherer Thiere.

XXV.
Ueber die schwefelweinsauren und amylphosphorsauren Salze.

Die Ansichten der Chemiker über die rationelle Zusammensetzung der sogenannten Aethersäuren sind bekanntlich noch getheilt, darin aber stimmen Viele überein, dass sie der Aetherart die Rolle einer Basis zuertheilen. Ob dieses mit Recht geschehe, hat Fr. Guthrie durch Versuche an ätherschwefelsauren und amylphosphorsauren Salzen zu entscheiden versucht (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX. No. XXXIV. p.* 131). Er elektrolysirte sowohl schwefelweinsaures als amylphosphorsaures Kali und fand, dass nicht das Radical oder Hydrür der Aetherart oder etwa eine Verbindung des Radicals an demjenigen Pol ausgeschieden wurde, wo das Kali sich fand, sondern es traten je nach der Wahl der Elektroden andere Erscheinungen auf. Waren die Elektroden aus Platin, so entwickelten sich in der concentrirten wässrigen Lösung des ätherschwefelsauren Salzes am + Pol Schwefelsäure, Sauerstoff, Kohlensäure und ein starker Aldehydgeruch, am — Pol Alkali und reiner Wasserstoff; bestand der + Pol aus amalgamirtem Zink, so trat hier weder ein Gas noch Schwefelsäure auf, sondern das Zink überzog sich mit einer weissen Kruste von schwefelweinsaurem Zinkoxyd; wurde die Flüs-

sigkeit in der Zelle des + Pols zuvor mit $\dot{K}\ddot{C}$ stark alkalisch gemacht und beide Elektroden aus Platin genommen, so entwickelte sich am + Pol nur Kohlensäure, aber es fand sich hier kein $\dot{K}\dddot{S}$.

Bei der analogen Zersetzung des amylschwefelsauren Kalis durch Platinelektroden zeigten sich am — Pol nichts als Alkali und Wasserstoff, am + Pol Sauerstoff, Schwefelsäure und starker Geruch nach Valeriansäure, nirgends war der Geruch von Fuselöl oder Amyläther bemerklich.

Daraus folgt, dass in den genannten Verbindungen die Aetherart auf innigere Weise mit der Säure verbunden ist und das Alkali allein die Base bildet.

Analoges Verhalten ergab sich bei Elektrolyse der äther- und amylphosphorsauren Salze, auch hier verbreitete am + Pol der Geruch nach Valerian- oder Buttersäure, woraus der Verf. schliesst, dass die äther- und amylphosphorsauren Salze zweibasische sind $\dot{K}_2C_4H_5O\dddot{P}$ u. $\dot{K}_2C_{10}H_{11}O\dddot{P}$.

Nachfolgende Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften mehrer amylphosphorsauren Verbindungen entnehmen wir der Mittheilung des Verf.

Amylphosphorsaures Kali. Gleiche Theile Fuselöl und Phosphorsäurehydrat vereinigen sich unter starker Temperaturerhöhung; nach 24stündigem Stehen an einem 60—80° C. warmen Orte wird die weinrothe Masse wiederholt mit warmem Wasser ausgewaschen, die Waschwässer sättigt man mit kohlensaurem Kali, verdampft diese Salzlösung zur Trockne, zieht sie mit warmem Weingeist aus und wiederholt diese Operation mit dem zur Trockne verdampften weingeistigen Auszuge mehrmals unter Anwendung schliesslich von absolutem Alkohol und Abschluss der Luft. Das so gewonnene Kalisalz ist gelblich, gelatinös, und enthält noch Alkohol in Verbindung, durch mehrmaliges Krystallisiren aus Wasser bildet es eine honiggelbe krystallinische Masse, durchscheinend, geruchlos und deliquescirend, frei von Alkohol. Beim trocknen Erhitzen giebt es Fuselöl und hinterlässt pyrophosphorsaures Kali. Es ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich, auch in Alkohol löst es sich, aber nicht in Aether. Völlig rein fällt es

Silbersalze schneeweiss. Die Zusammensetzung hat der Verf. nicht untersucht, weil es so schwer vom hygroskopischen Wasser zu befreien ist.

Amylphosphorsaures Bleioxyd, durch Fällung erhalten, ist ein geruch- und geschmackloses, voluminöses, farbloses Pulver, leicht in Salz-, Essig- und Salpetersäure löslich. Es ist wasserfrei und besteht aus $\dot{P}b_2C_{10}H_{11}O\dddot{P}$ in 100 Th.

	Gefunden.			Berechnet.
Pb	56,4	—		55,39
C	—	15,5		16,02
H	—	3,2		2,93
O	—	—		6,43
$\dddot{P}$	20,2	—	20.4	19,23

Das *Silbersalz*, $\dot{A}g_2C_{10}H_{11}O\dddot{P}$, ist ein weisses am Lichte grau werdendes Pulver, merklich in heissem Wasser löslich, durch längeres Kochen unter Ausscheidung von Silber zersetzbar.

Das *Kupfersalz* $\dot{C}u_2C_{10}H_{11}O\dddot{P}$ scheidet sich bei Vermischung verdünnter Lösungen zuerst farblos aus, wird dann bläulich und getrocknet ein hellblaues amorphes Pulver, welches ohne Zersetzung bis 110° C. erhitzt werden kann.

Das *Barytsalz* $\dot{B}a_2C_{10}H_{11}O\dddot{P}$ scheidet sich in gelinder Wärme aus einem Gemenge von amylphosphorsaurem Kali und Chlorbaryum in Gestalt seidenglänzender Schuppen aus.

Das *Ammoniaksalz* wird am reinsten durch Sättigung der freien Säure mit Ammoniak erhalten, aber auch durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelammonium, nur muss man zur Entfernung des schwefligsauren und schwefelsauren Ammoniaks das Salz mehrmals aus Alkohol krystallisiren. Es ist äusserlich dem Kalisalze sehr ähnlich.

Die *Amylphosphorsäure* gewinnt man durch Zersetzung ihres Kupfersalzes mittelst Schwefelwasserstoff. Die wässerige Lösung lässt sich unzersetzt im Wasserbade eindampfen und giebt zuletzt mikroskopische Nadeln von stark saurem Geschmack, ohne Geruch, löslich in Wasser und

Alkohol, unlöslich in Aether. Die Säure ist deliquescirend, beständiger als Amylschwefelsäure und Aetherphosphorsäure, verbrennt in der Hitze mit weisser Flamme unter Hinterlassung von Phosphorsäure.

Wird amylphosphorsaures Silberoxyd mit einigen Tropfen Amylchlorid befeuchtet, in zugeschmolzener Röhre bis 180° C. erhitzt, so findet man nachher Chlorsilber und eine ätherische Flüssigkeit, die in Alkohol löslich und durch Wasser daraus fällbar ist, ganz verschieden vom Fuselöl und Amylchlorid riecht und wahrscheinlich amylphosphorsaures Amyloxyd ist. (Es könnte wohl auch dreibasisch phosphorsaurer Amyläther sein. Die Redact.)

XXVI.
Die Tolursäure.

Die krystallinische Säure, welche früher Kraut bei dem Durchgange der Toluylsäure durch den Organismus im Harn gefunden, hat sich bei erneuerter Untersuchung als eine besondere Säure herausgestellt, die in bemerkenswerther Beziehung zur Hippursäure steht. Der Verf. theilt Folgendes darüber mit (Ann. der Chem. und Pharm. XCVIII, 360):

Wird Toluylsäure in Dosen von mehren Grammen auf einmal genommen, so lässt sich im Harn nach der von Lehmann für Gewinnung der Hippursäure vorgeschlagenen Methode eine krystallisirte Säure aus dem Aether-Auszug gewinnen, welche der Verf. *Tolursäure* nennt. Sie wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, um sie von Kleesäure zu trennen und ihr Kalksalz giebt, durch Salzsäure zerlegt, die Säure farblos, wenn mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Die Krystallblätter scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösung in deutlichen rhombischen (1 + 1 axigen) Krystallen aus. Sie sind glas- oder perlmutterglänzend, in heissem Wasser

leicht, in kaltem sehr wenig löslich, in heissem Alkohol in jedem Verhältniss, in Aether nur schwierig; schmelzen bei 160—165° C. und zersetzen sich weiter erhitzt mit aromatischen Dämpfen. Die Säure ist geruchlos, leicht in Alkalien löslich, zersetzt die kohlensauren Erden und bildet damit lösliche Salze. Mit Natronkalk geglüht giebt sie Ammoniak. Die Zusammensetzung derselben ist

					Atome.	Berechnet.
C	61,46	61,90			20	62,18
H	5,82	5,95	5,80		11	5,70
N	—	—	—	7,23	1	7,25
O					6	24,87

Bei 120—130° verliert die Säure nichts an Gewicht.

Das *Kalksalz* bildet schmale, längsgestreifte, weiche, seidenglänzende Krystalle, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich. Es verliert bei 120° C. 11,29 p. C. Wasser (berechnet 11,30) u. besteht aus $\dot{C}aC_{20}H_{10}NO_5 + 3\dot{H}$.

Das *Barytsalz* wird in mikroskopischen Nadeln erhalten, ist in heissem Wasser leicht löslich und verliert bei 120° C. 14,50 p. C. Wasser (berechnet 14,73 p. C.) und besteht aus $\dot{B}aC_{20}H_{10}NO_5 + 5\dot{H}$.

Das *Silbersalz*, durch Fällung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gewonnen, scheidet sich aus siedendem Wasser, worin es reichlich löslich; in gut ausgebildeten Krystallen ab. Es verliert bei 110° nichts an Gewicht. enthält 35,85 p. C. Ag (berechnet 36 p. C.) und besteht also aus $\dot{A}gC_{20}H_{10}NO_5$.

Das Natronsalz krystallisirt in fedrigen Krystallen, das Bleisalz fällt weiss, das Eisensalz braungelb, letzteres schmilzt unter Wasser und ist in Alkohol löslich.

Das bemerkenswertheste Verhalten zeigt die Tolursäure gegen Salzsäure. Aus kalter rauchender Salzsäure krystallisirt die Tolursäure unverändert, längere Zeit mit Salzsäure gekocht zersetzt sie sich in Toluylsäure und Glykokoll. Das letztere wurde an Kupferoxyd gebunden, die Toluylsäure an Silberoxyd und beide analysirt. Das Silbersalz wich von dem gewöhnlichen toluylsauren Silberoxyd darin ab, dass es 4 Atome Wasser enthielt, während es dem Verf. nachträglich nicht gelang, mit der gewöhn-

lichen Toluylsäure ein wasserhaltiges Silbersalz darzustellen.

Nach dem vorstehend Mitgetheilten verhält sich also im Organismus die Toluylsäure wie die Benzoësäure, sie nimmt unter Austritt von Wasser die Elemente des Glykokolls in sich auf:

$$C_{16}H_8O_4 + C_4H_5NO_4 - 2\dot{H} = C_{20}H_{11}NO_6.$$

Die dritte homologe Säure dieser Reihe, die Cuminsäure, geht nach des Verf. und Hofmann's Versuchen unverändert durch den Organismus; dies geschieht indess auch bei der Toluylsäure, wenn sie in beträchtlichen Dosen genommen wird, und so mag es auch vielleicht mit der Benzoësäure stattfinden und daher nicht alle in frischem Harn beobachtete Benzoësäure ein Zersetzungsprodukt der Hippursäure sein.

XXVII.
Ueber die Weinsäure.

Von

Dubrunfaut.

(Compt. rend. t. XLII. 1856. (No. 3.) p. 112.)

Wenn man Auflösungen von Weinsäure, welche mit verschiedenen Mengen und bei verschiedenen Temperaturen (10°—25°) gemacht worden sind, mit Borsäure sättigt und das Rotationsvermögen dieser Lösungen bei den Temperaturgraden beobachtet, bei welchen sie mit Borsäure gesättigt wurden, so findet man, dass das Rotationsvermögen proportional den Quantitäten der in den Lösungen enthaltenen Weinsäure ist.

In allen diesen Auflösungen besitzt die Weinsäure das Maximum des Drehungsvermögens, welches ihr die Borsäure ertheilen kann und ihr ursprüngliches Zerstreuungsvermögen ist vollständig zurückgeführt auf das Hauptge-

setz, welches Biot am Bergkrystall und andern optisch-activen Substanzen aufgefunden hat. Es tritt nie vollkommen bei diesen Verbindungen hervor, als wenn man nicht alle die Bedingungen erfüllt, welche ich mittheilen werde.

Man kann daher, bei Erfüllung dieser Bedingungen, mit Genauigkeit unbekannte Mengen von Weinsäure in Auflösungen bestimmen und zu diesen Bestimmungen die Winkelmessung, αj nach Biot, oder das Soleil'sche Saccharimeter anwenden.

Wenn man solche Wein-Borsäurelösungen auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht, so findet man, dass alle nahezu 1 Aeq. Borsäure, $BO_3, 3HO$, auf 2 Aeq. Weinsäure, $C_8H_4O_{10}, 2HO$, erhalten. Ich sage nahezu, denn in verdünnten Lösungen zeigt die Analyse eine etwas grössere Menge Borsäure.

Diese Differenz hängt, meinen Beobachtungen zufolge, von der Affinität des Wassers zur Borsäure ab, welche durch die Gegenwart der weinborsauren Verbindungen in den concentrirten Auflösungen modificirt wird, welche aber die bestimmte Zusammensetzung dieser Verbindung nicht mehr stört, wenn sie nicht befriedigt ist.

In der That ändert sich auch das Drehungs- und Zerstreuungsvermögen einer nach obiger Formel zusammengesetzten Auflösung von Weinsäure und Borsäure, wenn man dieselbe mit reinem Wasser verdünnt; es wird vollständig wieder hergestellt, wenn man die Auflösung mit Borsäure sättigt.

Wenn man dagegen zu richtig zusammengesetzter Wein-Borsäurelösung Wasser zufügt, welches zuvor mit Borsäure gesättigt ist, so ändert sich das Zerstreuungs- und Rotationsvermögen derselben nicht.

Nach diesen Thatsachen ist man genöthigt, anzunehmen, dass die Weinsäure in einer bestimmten chemischen Verbindung mit der Borsäure in dieser Flüssigkeit vorhanden sei, und dass diese Verbindung nicht zu irgend einer Reihe der Doppeltartrate gehöre.

Diese Thatsachen und deren Interpretationen erklären auf genügende Weise die schönen und wichtigen Beob-

achtungen, welche Biot hinsichtlich der optischen Eigenschaften der weinborsauren Verbindungen gemacht hat.

Dieselben Thatsachen, durch Fremy's genaue Beobachtungen unterstützt, erklären aber auch die von Biot entdeckten optischen Eigenschaften der durch Wärme, bei Gegenwart von Borsäure veränderten Weinsäure*). Biot hat gefunden, dass die Tartralsäure und Tartrelsäure in wässriger Lösung optische Eigenschaften besitzen, welche denen der normalen Weinsäure unter gleichen Umständen gleich sind. Er hat bewiesen, dass diese Identität verschwindet, wenn man der Auflösung Borsäure zusetzt; in diesem Falle steigert sich das anfängliche Drehungsvermögen der Flüssigkeit durch die Gegenwart der Borsäure, es ist jedoch geringer, als das der normalen Säure. Die Identität des Drehungsvermögens kehrt aber mit der Zeit wieder, wenn die Weinsäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften wieder regenerirt ist.

Nehmen wir, wie wir dies gethan haben, die weinborsaure Verbindung als eine bestimmte chemische Verbindung an, welche ein constantes Rotationsvermögen besitzt, und geben wir ferner mit Fremy zu, dass die durch Wärme veränderten Weinsäuren eine geringere Sättigungscapacität als die normale Säure besitzen, so folgt aus Biot's Versuchen, dass sich die regelmässige Weinborsäure-Verbindung, d. i. diejenige, welche das Maximum der Rotation besitzt, nur unter dem Einflusse der Zeit bilden konnte.

Die ursprüngliche Verbindung war also eine andere, und die successiven Modificationen im Rotationsvermögen, welche gegen das Maximum ansteigen, das der bestimmten Weinborsäure angehört, mussten der fortschreitenden Rückkehr der modificirten Säuren zum Normalzustande folgen, welcher letztere allein den Säuren die Sättigungscapacität der normalen Säure wieder geben und zugleich ihre bestimmte Verbindung mit der im Gemenge vorhandenen Borsäure begünstigen konnte.

---

*) Dies. Journ. LII, 366.

Die Verschiedenheiten im Rotationsvermögen, welche Biot während der Dauer der Reaction beobachtet hat, waren daher nur die Resultanten der verschiedenen chemischen Verbindungen angehörigen Rotationen, bis sich endlich das Rotationsmaximum zeigt, das der sich bildenden bestimmten Verbindung angehört.

Es ist noch zu bemerken, dass sich alle diese Erscheinungen in den von uns angegebenen Fällen auch zeigen, wenn die Säure zuvor mit 1 oder 2 Aeq. irgend einer starken Base, z. B. Natron oder Kali verbunden worden ist. In diesen Fällen passt sich das Zerstreuungsvermögen der Säure vollständig dem allgemeinen Gesetze an; das Rotationsvermögen, vergrössert durch die Gegenwart der Base, ist für dieselbe Verbindung constant, und die sich in allen diesen Lösungen findenden Verbindungen sind vollkommen bestimmt.

XXVIII.

Neue Bildungsart des Bittermandelöls.

Um einen experimentellen Stützpunkt zur Beantwortung der Frage zu finden, ob das Bittermandelöl als Oxydhydrat eines sauerstofffreien oder die Wasserstoffverbindung eines sauerstoffhaltigen Radikals zu betrachten sei, hat H. Kolbe einige Versuche angestellt, in denen er Wasserstoff im *status nascens* an die Stelle eines Haloïds in Benzoylhaloïden zu setzen beabsichtigte (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 344). Mit Chlorbenzoyl, Zink und einer wässrigen Säure gelingt der Versuch nicht, da das Wasser das Chlorbenzoyl zu schnell zersetzt, und nicht besseren Erfolg hatte die Behandlung des Chlorbenzoyls mit Zink und wasserfreiem Chlorwasserstoff. Dagegen gelingt das Vorhaben mit Cyanbenzoyl, welches gegen Wasser viel beständiger ist. Es wurde krystallisirtes Cyanbenzoyl in einer tubulirten Retorte mit Salzsäure bis zum Schmelzen

erwärmt und granulirtes Zink allmählich eingetragen. Es entwickelte sich nur wenig Gas und gar nicht, wenn das Cyanbenzoyl stets in inniger Berührung mit dem Metall gehalten wurde. Bald färbte sich die Haloïdverbindung gelb, es zeigte sich Blausäuregeruch und hernach auch der des Bittermandelöls. Zuletzt überzog sich das Zink mit einer gelben schmierigen Masse, die für sich mit Kalilauge erwärmt gelbe Oeltropfen von Bittermandelölgeruch und blankes Zink gab; bei sofortiger Destillation lieferte die alkalische Lösung viel Bittermandelöl und später ein milchiges Destillat von Benzoïn und im Rückstand blieb der Hauptantheil Benzoïn. Das Destillat, über Chlorcalcium entwässert und über frischen Aetzkalk rectificirt, gab reinen Benzoylwasserstoff. Der Retortenrückstand, vom Zink durch Filtration getrennt, liess bei Zusatz von Salzsäure Benzoësäure fallen und Blausäure wurde frei. Die schmutzig graue Masse auf dem Filter mit Salzsäure behandelt, hinterliess unreines Benzoïn.

Als in einem andern Versuch die gelbe schmierige, das Zink einhüllende Masse mit Kalkmilch und Eisenvitriol destillirt wurde, zeigten sich wider Erwarten nur Spuren von Bittermandelöl und daraus schliesst der Verf., dass die gelbe Masse das Bittermandelöl in einer chemischen Verbindung enthält, vielleicht mit Blausäure, und diese Verbindung werde zwar durch Kali, aber nicht durch Kalk zerlegt.

Die Ueberführung des Cyanbenzoyls in Bittermandelöl gelingt auch, wiewohl langsamer, durch Salzsäure und Quecksilber. Aus der dabei erhaltenen sauren Flüssigkeit gewann der Verf. durch Eindampfen im Wasserbade krystallinische Mandelsäure.

Die Zerlegung des Cyanbenzoyls unter Bildung von Bittermandelöl führt den Verf. zu dem Schlusse, dass die Benzoylhaloïde und der Benzoylwasserstoff analoge Constitution haben, dass sie also Verbindungen eines sauerstoffhaltigen Radikals, $C_{14}H_5O_2$, seien. Ob demnach auch die Aldehyde, welche mit dem Bittermandelöl viele ge-

meinschaftliche Eigenschaften besitzen, dieselbe Constitution beanspruchen, ist eine noch weiter experimentell zu erledigende Frage.

XXIX.
Ueber das im Krappspiritus enthaltene ätherische Oel.

Von

F. Jeajean.

(Compt. rend. t. XLII. 1856. (No. 18.) p. 857.)

Seit einigen Jahren wird im südlichen Frankreich eine nicht unbedeutende Menge Alkohol durch Gährung der Krappwurzeln dargestellt. Derselbe besitzt aber einen sehr unangenehmen und ganz charakteristischen Geruch, weshalb ich unter der Leitung des Herrn Chancel in Montpellier eine Untersuchung der fremdartigen Beimischungen in solchem Alkohole unternahm, deren Resultate folgende sind:

Das mir zu Gebote stehende Fuselöl war zufällig durch Kupfersalze grün gefärbt, da es in kupfernen Gefässen gestanden hatte. Es war wenig dichter als Wasser und nach einiger Zeit bildeten sich darin Krystallflittern. Bei der Destillation giebt es bis zu 230° flüssige Produkte; darüber hinaus erhitzt setzt sich im Retortenhalse eine feste weisse Masse ab. Unterbricht man zu der Zeit die Destillation, so füllt sich der Bauch der Retorte mit farnkrautähnlichen Krystallen.

Zu Folge der Angaben des in die kochende Flüssigkeit tauchenden Thermometers musste ich in den ersten Destillationsprodukten den Propion- und den Butylalkohol vermuthen, und das Verweilen des Thermometers bei 130° machte den Amylalkohol wahrscheinlich. Die bei 130° siedenden Produkte sind in viel grösserer Quantität als

die vorhergehenden vorhanden, sie wurden durch Behandlung mit Kali und mit geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt und dann der Analyse unterworfen, welche gleichfalls nachwies, dass sie aus Amylalkohol bestehen.

Die feste Substanz, welche während der Destillation sich bei **230°** ausschied, wurde zwischen Papier gepresst, mit sehr viel Wasser gewaschen und dann mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Sie erschien dann als weisses Pulver, das einen pfefferartigen Geruch besitzt, der aber an denjenigen des gewöhnlichen Camphers erinnert.

Die Analyse lieterte folgende Zahlen:

	I.	II.
C	77,7	77,82
H	12,2	11,9
O	10,1	10,28

welche der Formel des Borneo-Camphers = $C_{20}H_{18}O_2$ entsprechen.

Diese Substanz besitzt einen brennenden Geschmack und giebt bei der Sublimation Krystalle, welche sich unter dem Mikroskop als hexagonale Prismen zeigten. Auf eine kleine Quantität Wasser geworfen zeigte sie dieselbe drehende Bewegung wie Campher; sie ist wenig löslich in Wasser, sehr löslich aber in gewöhnlicher Essigsäure, so wie in Alkohol und Aether, woraus sie durch Wasser wieder niedergeschlagen wird. Bei der Destillation der Substanz über Zinkchlorür oder wasserfreier Phosphorsäure erhält man einen Kohlenwasserstoff, welcher in seinem Geruche an denjenigen des Citronen- und Bergamotöls erinnert. Sie verwandelt sich endlich durch kochende Salpetersäure in Laurineen-Campher, wie dies Pelouze an dem Campher der *Dryobalanops camphora* beobachtet hat.

Die Krystalle, welche sich im rohen Oel ausscheiden, besitzen alle Eigenschaften der so eben beschriebenen und durch Destillation erhaltenen Substanz. Ich glaube, dass ihre Bildung, wie die des festen Borneocamphers anderen Ursprungs, von der Hydratation eines in dem Oele enthaltenen Kohlenwasserstoffs abhängt. Zu seiner Isolirung behandelte ich die bei der ersten Destillation über

140° übergegangene Flüssigkeit mit Kali, dann mit Chlorcalcium und destillirte sie darauf mehrmals, um sie von dem mit übergerissenen Campher zu befreien. Ich erhielt eine bei 160° kochende Flüssigkeit vom Geruch des Krappöls.

Die Analyse dieser Flüssigkeit gab die Zahlen:

C	88,23
H	11,81
	100,04

Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist 4,85; ihre Formel also $C_{20}H_{16}$, entsprechend 4 Vol. Dampf. Dieser Kohlenwasserstoff entspricht daher dem Borneen und ist wie dieser dem Terpentinöl isomer.

Noch wollte ich die Einwirkung beider Substanzen auf das polarisirte Licht studiren, leider reichte aber die Quantität des Kohlenwasserstoffs dazu nicht hin. Dagegen untersuchte ich das Verhalten des Camphers in dieser Beziehung und fand, dass er die Polarisationsebene nach Links dreht. Eine Auflösung von 20 Grm. Campher in 100 C. C. Alkohol gab eine Ablenkung von 12°, woraus ich nach der von Biot gegebenen Formel schloss, dass das Rotationsvermögen dieses Camphers für eine Länge von 100 Millim.

$$[\alpha] = -34,5.$$

Es geben also die in der Krappwurzel enthaltenen zuckerartigen Bestandtheile durch die Gährung ausser dem gewöhnlichen Alkohol noch die höhern Alkohole, welche man gewöhnlich in dem Weinalkohole findet und diese Produkte enthalten ausser dem nach links drehenden Borneocampher noch besonders einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff.

Dem fügt Biot folgende kurze Notiz bei:

Es scheint ihm der Schluss von der Identität der festen Substanz im Krappalkohol mit Pelouze's Borneocampher vollkommen berechtigt. Chemische Zusammensetzung, Richtung und Grösse der Drehung der Polarisationsebene, die Fähigkeit, sich in Laurineencampher um-

zuwandeln, nachdem die Substanz 2 Aequiv. Wasserstoff verloren hat, alle diese Eigenschaften haben beide Substanzen gemein.

Bei Untersuchung des Drehungsvermögens des durch Salpetersäure erhaltenen Laurineen - Camphers und Vergleichung desselben mit dem des gewöhnlichen Camphers ergeben sich folgende Thatsachen:

Es wurden zunächst 12 Grm. aus Krappspiritus erhaltener Borneocampher mit Salpetersäure behandelt und dann 10 Grm. des erhaltenen Produkts in 50 C. C. Alkohol aufgelöst. Bei Beobachtung dieser Lösung in polarisirtem Lichte fand ich als Mittel aus 5 gut übereinstimmenden Versuchen:

$$\alpha = -47{,}3.$$

also eine mit dem des Laurineencamphers gleiche, aber entgegengesetzte Drehung. Eine Mischung gleicher Volumina gleich titrirter Lösungen von diesem und von Laurineencampher zeigte keine Drehung der Polarisationsebene.

Es existiren also, wie aus diesen und früheren Mittheilungen folgt, 2 neue parallele Reihen isomerer Körper, welche gleiches aber entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen.

Rechts.	Links.
Borneocampher aus *Dryobalanops Camphora.*	Borneocampher aus Krappspiritus.
Durch Salpetersäure daraus gebildeter gewöhnlicher Campher.	Durch Salpetersäure daraus gebildeter gewöhnlicher Campher.
Camphersäure.	Camphersäure.

XXX.
Ueber das Inulin.

Von

Dubrunfaut.

(Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 17.) p. 803.)

Das Inulin ist vielfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die zum Theil widersprechende Resultate geliefert haben; diese Widersprüche zu lösen, ist der Zweck nachstehender Untersuchung.

Das Inulin zeigt im reinen Zustande, aus den verschiedensten Körpern dargestellt, dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Je nach der Art und Weise des Trocknens nimmt es zwei bestimmte physikalische Zustände an, es ist entweder durchsichtig wie Gummi, oder opak wie Stärke. In beiden Zuständen hat es die gleiche chemische Zusammensetzung.

Ein bei 10° C. und in einer Atmosphäre von 40 Hygrometergraden lufttrocknes Inulin verliert bei 10° C. in vollkommen trockner Luft 0,1125, durch Trocknen bei 100° C. 0,16. Es kann alsdann bis 180° erhitzt werden, ohne sich zu verändern und ohne eine neue Quantität Wasser abzugeben. Höher erhitzt bräunt es sich, bei 190° schmilzt es und dabei zersetzt es sich unter einem kleinen Gewichtsverlust.

Ein bei 100° getrocknetes Inulin ist daher als wasserfrei anzusehen. Drei damit gemachte Analysen führten zu folgenden Zahlen:

Kohlenstoff	44,321
Wasser	55,689

welche der Formel entsprechen:

$$C_{12}H_{10}O_{10}.$$

Diese stimmt gut mit der von Mulder aufgestellten Formel und kann als diejenige des wasserfreien Inulins angesehen werden. Die Zahlen, welche aus der Bleiver-

bindung gefolgert worden sind, verdienen deshalb kein Vertrauen, weil das Inulin durch die Basen verändert wird.

Für das bei 10° C. lufttrockne Inulin ergiebt sich nach obiger Angabe die Formel:

$$C_{12}H_{10}O_{10}, HO,$$

also die Zusammensetzung des Rohrzuckers und Milchzuckers.

Das wasserfreie Inulin ist sehr hygroskopisch. Bringt man es in der durchsichtigen Modification in Wasser, so wird es undurchsichtig, quillt auf und zerfällt unter Wasseraufnahme. In diesem Zustande erscheint es in Körnern von $^1/_{200}$ Millim. Durchmesser, welche keine doppelte Strahlenbrechung zeigen, die bei der Stärke so schön beobachtet wird.

Das spec. Gewicht des reinen wasserhaltigen Inulins, d. h. im Zustande, wo es 0,16 Wasser verliert, ist 1,361; seine Zusammensetzung entspricht dann fast der Formel:

$$C_{12}H_{10}O_{10}, 3HO.$$

Das spec. Gewicht des wasserfreien Inulins ist 1,462.

100 Grm. Inulin, in dem Zustande, welcher der Formel $C_{12}H_{10}O_{10} + 3HO$ entspricht, wurden zu einem Liter in Wasser gelöst. Eine Schicht von 0,5 Meter zeigte im Biot'schen Apparat eine Drehung von — 19,2144° nach Links.

Aus diesen Zahlen folgt:

[α]j = — 38,43 nach Links.
[α]r = — 29,46 „ „ *)

Das Molekular-Drehungsvermögen würde für Inulin, im Zustande $C_{12}H_{10}O_{10}$, daher sein:

[α]j = — 44,9 nach Links.
[α]r = — 34,42 „ „

Wasser löst bei 10° C. nur 0,005 seines Gewichts an reinem Inulin, bei 66° dagegen sehr viel davon auf. Eine Auflösung von 100 Grm. Inulin auf ein Liter giebt beim Er-

*) Diese Zahl differirt von der Zahl — 26,16 nach Links, welche Bouchardat an einem Inulin fand, dessen Wassergehalt er aber nicht angegeben hat.

kalten keinen Niederschlag; es bildet sich ein solcher erst 12—24 Stunden später. Die davon abfiltrirte Mutterlauge enthält noch 0,04—0,05 Inulin im modificirten Zustande, da es erst nach sehr langer Zeit sich unvollkommen aus dem Wasser ausscheidet. Diese Erscheinung ist analog der bekannten Thatsache der Uebersättigung und obgleich sie nicht von einer Veränderung im Rotationsvermögen des Inulins begleitet ist, verräth sie doch eine Molekularveränderung derselben Art, als die in den Lösungen der Glucose und des Milchzuckers beobachtete (vgl. ds. Journ. Bd. XLII, pag. 425 und LXVIII, pag. 422.

Es erklären sich auf diese Weise auch die verschiedenen Zahlenangaben über die Löslichkeit des Inulins.

Das Inulin geht in Berührung mit Bierhefe nicht in die geistige Gährung über*), auch dann nicht, wenn man das Wasser schwach mit Weinsäure oder mit weinsaurem Kali ansäuert. Das Inulin ist daher als nicht gährungsfähiger Körper zu betrachten.

Inulin, mit Wasser auf 100° erhitzt, ohne dieses jedoch kochen zu lassen, wird mit der Zeit vollständig in Zucker umgewandelt. Den Beobachtungen Crookewit's entgegen, bedarf es dazu aber einer sehr langen Zeit, während dieselbe Umbildung unter dem Einflusse von Säuren äusserst rasch vor sich geht, wie es auch Payen und Braconnot angegeben haben. Der sich bei dieser Reaction bildende Zucker ist unkrystallisirbar und links drehend nach den Beobachtungen Bouchardat's, er ist identisch mit dem von mir in den Früchten entdeckten Zucker und mit dem ihm ähnlichen umgewandelten Zucker. Er hat dieselbe Süssigkeit, wie ein gleiches Gewicht Rohrzucker.

Das Rotationsvermögen des Inulin wird bedeutend vergrössert durch die Saccharification, wie schon Bouchardat gefunden hat; ich fand eine Erhöhung auf $^5/_2$, wenn die Saccharification ihr Maximum erreicht hat. Das

*) Ich traf in einer grossen Anzahl von Pflanzen einen dem Inulin analogen Körper, welcher der alkoholischen Gährung fähig ist und welchen ich in meinen Versuchen über den Topinambour beschreiben werde.

Inulin erleidet bei dieser Reaction eine bedeutende Contraction, analog der, welche ich während der Inversion des Rohrzuckers beobachtet und gemessen habe. Der getrocknete Inulinzucker hat die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ und ist ohne Umbildung der alkoholischen Gährung fähig.

Nach diesen Thatsachen sieht man, dass das wasserhaltige Inulin, $C_{12}H_{10}O_{10}, HO$, ein Aeq. Wasser aufnimmt, um in gährungsfähigen Zucker überzugehen.

Das Inulin zeigt nach diesem Allen eine auffallende Analogie mit der Stärke, deren Gattung es angehört, welche Analogie sich namentlich in den verschiedenen Umbildungsprodukten beider Körper zeigt. Bei der Umwandlung beider Körper in Zucker bemerkt man eine Drehung der Polarisationsebene von Rechts nach Links, mit andern Worten, ein Verringern des Rotationsvermögens der Stärke und eine Erhöhung desjenigen des Inulins.

Es ist bekannt, dass das Inulin in mehren als Nahrungsmittel angewendeten Pflanzen in grosser Menge vorkommt, und es kann daraus durch blosses Waschen gewonnen werden. Topinambours und Dahlien enthalten es in solcher Menge, dass es sich lohnen würde, diese Pflanzen deshalb zu cultiviren.

XXXI.
Ueber das Aesculin.

Von

Dr. Fr. Rochleder.

(Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. W. Bd. XX.)

Ich habe vor zwei Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Dr. R. Schwarz mehrere Analysen des Aesculin und Aesculetin der kais. Akademie vorgelegt. Herr Zwenger in Marburg hat in den Annalen der Chemie u. Pharmacie (Bd. XC, S. 67, 1854) eine Untersuchung über das Aesculin

veröffentlicht. Die Analysen, welche Herr Zwenger mit dem Aesculetin anstellte, ergaben Zahlen, die mit den Analysen vollkommen übereinstimmen, welche ich und Dr. Schwarz vorgelegt hatten, dagegen weichen die Analysen des Aesculin von Zwenger wesentlich von den Analysen ab, die ich und Dr. Schwarz publicirt haben und die in meinem Laboratorium von Herrn A. Kawalier und Herrn v. Payr mit demselben Resultate wiederholt wurden.

Da ich eine vollkommene Beschreibung der Versuche, welche mit Aesculin angestellt wurden, nebst genauer Angabe der Zahlenresultate erst dann zu publiciren gedenke, wenn die Untersuchung von *Aesculus Hippocastanum* ganz vollendet sein wird, so genügt es, hier diejenigen Daten anzuführen, welche hinreichen, die Formel des Aesculin festzustellen, so wie selbstverständlich auch die des Aesculetin.

Aesculin mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, zerlegt sich in Aesculetin und Traubenzucker, eben so bei Einwirkung von Salzsäure. Eine gewogene Menge Aesculin wurde ein Mal mit Salzsäure, das andere Mal mit Schwefelsäure zerlegt und nach Beseitigung des Aesculetin die Zuckermenge nach der Methode von Fehling bestimmt, 100 Theile Aesculin lieferten 52,09 bis 52,70 Gewichtstheile Zucker ($=C_{12}H_{12}O_{12}$). Es sind dies die Extreme, die bei den Bestimmungen erhalten wurden. Daraus geht nun mit Bestimmtheit hervor, dass die Formel des Aesculin $C_{60}H_{33}O_{37}$ ist, die des Aesculetin $C_{18}H_6O_8$ oder $C_{36}H_{12}O_{16}$.

Wird Aesculin mit Barytwasser, in dem es sich leicht mit gelber Farbe löst, gekocht, so findet eine ähnliche Zersetzung Statt, wie bei der Einwirkung von Säuren, nur dass durch das Kochen mit Barytwasser das Aesculetin, so wie der Zucker eine weitere Veränderung erleiden.

Das Aesculetin geht unter Wasseraufnahme über in Aesculetinsäure. Das Barytsalz dieser Säure ist der Formel $C_{18}H_{11}O_{13},BaO$ entsprechend zusammengesetzt, das Bleisalz entspricht der Formel $6(C_{18}H_{10}O_{12})+10PbO$. Das Aesculetin hat also bei seinem Uebergange in Aesculetinsäure

die Elemente von 4 Aequivalenten Wasser aufgenommen. $C_{18}H_6O_8 + 4HO = C_{18}H_{10}O_{12}$ wasserfrei gedachte Säure. Der Traubenzucker erleidet bei dieser Zersetzungsweise eine Veränderung in Glucinsäure und zuletzt in Apoglucinsäure.

Gründe, die hier anzugeben zu weit führen würden, sprechen dafür, dass das Aesculetin ein Aequivalent von dem Radikal des Essigsäure-Aldehydes an der Stelle von 1 Aequiv. Wasserstoff enthält, und seine Formel,

$$C_{14}\left\{\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_8$$

ist abgeleitet aus $C_{14}H_4O_8$. In den Kapseln der Kastanien findet sich eine Säure und in der Rinde ein beinahe indifferenter, krystallisirter Stoff, deren Zusammensetzung zuerst auf diese Beziehung meine Aufmerksamkeit lenkte.

XXXII.
Zur Kenntniss der Pektinkörper.

Von

Rochleder.

(A. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. W. Bd. XX.)

Die Früchte der *Syringa vulgaris* enthalten einen gallertartigen Stoff, eben so die Früchte der *Gardenia grandiflora*. Es schien nicht uninteressant, zu untersuchen, ob diese gallertartigen Substanzen in ihrer Zusammensetzung mit den Substanzen übereinkommen, welche Fremy aus Aepfeln, Birnen u. s. w. dargestellt und untersucht hatte. Bei der Untersuchung, welche ich anstellen liess, ergab sich, dass in der That diese im Bau so verschiedenen Früchte Pektinkörper enthalten, die in ihrer Zusammensetzung mit denen der Aepfel, Birnen u. s. f. übereinkommen. H. v. Payr hat die Früchte der *Syringa vulgaris*, Herr L. Mayer die chinesischen Gelbschoten zur Untersuchung übernommen.

Früchte von Syringa vulgaris,

analysirt von H. v. Payr.

Die von den Stielen getrennten Früchte wurden in siedendes Wasser geworfen und einige Minuten gekocht. Das Decoct ist braun, nach dem Seihen durch Leinwand klar. Mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt es einen schmutzig-braungelben Niederschlag in reichlicher Menge. Dieser Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und hierauf im Wasser zu einem Brei vertheilt. Durch Zusatz von Essigsäure entsteht eine partielle Lösung. Durch Filtriren wird die Lösung von dem unlöslichen Theil getrennt und dieser, in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen concentrirt, mit Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat, mit Salzsäure versetzt, giebt auf Zusatz von wasserfreiem Weingeist eine durchsichtige Gallerte, die noch schwach gefärbt erschien. Durch wiederholtes Lösen in salzsäurehaltigem Wasser und Ausfällen mit Alkohol erhält man sie vollkommen farblos.

Die Zusammensetzung der Gallerte stellte sich bei der Analyse heraus wie folgt:

I. 0,3905 Substanz gaben 0,5765 Kohlensäure und 0,1835 Wasser.

II. 0,422 Substanz gaben 0,622 Kohlensäure und 0,1855 Wasser.

III. 0,3695 Substanz gaben nach dem Verbrennen 0,0105 Rückstand*).

Dies giebt nach Abzug der Asche folgende procentische Zusammensetzung:

*) Der Rückstand der Verbrennung wurde mit Salpetersäure angefeuchtet und abermals heftig geglüht, so dass keine Kohlensäure im Rückstand enthalten sein konnte.

			Berechn.	Gefunden. I.	II.
64 Aeq.	Kohlenstoff	348	41,47	41,44	41,37
46 „	Wasserstoff	46	4,97	5,37	5,03
62 „	Sauerstoff	496	53,56	53,19	53,60
		926	100,00	100,00	100,00

Wird die wässrige Lösung der Gallerte mit Salzsäure versetzt und mehrere Stunden hindurch einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, so lässt die Lösung nach dem Erkalten einen weissen pulverigen Körper fallen, der, bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigt:

I. 0,3165 Substanz gaben 0,459 Kohlensäure und 0,15 Wasser.

II. 0,2542 Substanz gaben 0.37 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

III. 0,3125 Substanz liessen nach dem Glühen und Behandeln mit NO_5 0,0015 Asche.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

		Berechn.	Gefunden. I.	II.
64 Aeq.	Kohlenstoff	39,92	39,74	39,89
50 „	Wasserstoff	5,20	5,29	5,19
66 „	Sauerstoff	54,88	54,97	54,92
		100,00	700,00	100,00

$$C_{64}H_{50}O_{66} + C_{64}H_{46}O_{62} + 4HO.$$

Es hat also die Gallerte die Elemente von 4 Aequiv. Wasser bei der Behandlung mit Säure in der Wärme auf genommen.

Gallerte der chinesischen Gelbschoten.

Von L. Mayer.

Die Gallerte der Gelbschoten wurde schon von M. v. Orth dargestellt und analysirt. Da mit wenig Material damals nur eine Analyse ausgeführt wurde, schien es nicht überflüssig, die Darstellung und Elementar-Analyse zu wiederholen. Es wurden die mit Weingeist erschöpften, zerkleinerten chinesischen Gelbschoten mit Wasser ausgekocht, die colirte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und

durch wasserfreien Weingeist die Gallerte ausgefällt. Das Lösen im Wasser und Fällen der angesäuerten Lösung mit Alkohol wurde so oft wiederholt, bis die Substanz farblos war. Sie gab bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0,267 Substanz gaben 0,394 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

II. 0,3156 Substanz gaben 0,464 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

III. 0,221 Substanz liessen 0,004 mit Salpetersäure geglühten Rückstand.

Dies entspricht, nach Abzug der Asche, folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

				Gefunden.	
			Berechn.	I.	II.
64 Aeq.	Kohlenstoff	384	41,07	40,99	40,82
47 „	Wasserstoff	47	5,03	5,42	5,25
63 „	Sauerstoff	504	53,90	53,59	52,93
		935	100,00	100,00	100,00

Gegen Salzsäure (in der Wärme) verhält sich diese Gallerte genau wie die aus Syringa-Früchten dargestellte.

Ueber die Samen der Pflanzen.

Rochleder hat bei der Untersuchung der Kaffeebohnen als Hauptbestandtheile Kaffeïn und Kaffeegerbsäure, Fett und Legumin gefunden. Bei der Untersuchung der Blätter der *Coffea arabica* hat Stenhouse ebenfalls Kaffeïn und Kaffeegerbsäure als Hauptbestandtheile erhalten. Bei der Kaffeepflanze sind also bereits im Samen die Hauptbestandtheile fertig gebildet, die wir in den daraus sich entwickelnden Pflanzen auffinden. Bei der Untersuchung der Samen, der Blätterrinde u. s. w. von *Aesculus Hippocastanum* hat sich gezeigt, dass in dem reifen Samen nicht Ein Bestandtheil enthalten ist, der sich in den übrigen Theilen dieser Pflanze findet. Die Bestandtheile des Samens müssen also gewisse Metamorphosen erleiden, um in die Bestandtheile der jungen Blätter u. s. f. überzugehen. Man sieht hieraus, dass die chemischen

Verhältnisse in dieser Beziehung bei den verschiedenen Pflanzen sehr verschieden sind und keine Gleichförmigkeit in Bezug auf die besonderen Bestandtheile stattfindet. Fortgesetzte Untersuchungen in dieser Richtung werden die verschiedenen Vorgänge, die bei der Entwickelung der Pflanzen aus dem Samen statthaben, bald erkennen lassen.

Ohne vorausgegangene specielle Untersuchungen in grösserer Anzahl ist das Generalisiren gewiss nur eine Quelle von Irrthümern.

XXXIII.
Stauroskopische Beobachtungen und über Pleochroismus.

Von

Prof. **Fr. v. Kobell.**

(A. d. gel. Anz. d. k. Bayr. Akad. d. W.)

(Vom Verf. mitgetheilt.)

(Mit Abbildungen auf Tafel I.)

Die Erwerbung einer Reihe schöner Krystalle setzte mich in den Stand, weitere stauroskopische Beobachtungen anzustellen, welche ich im Folgenden mittheile. Ich verdanke diese Krystalle zum Theil der Güte der Herren: Prof. Böttger in Frankfurt, Baron v. Bibra in Nürnberg, Baron v. Liebig, die meisten aber der Liberalität des Herrn Hessenberg in Frankfurt, eines eben so eifrigen als kenntnissreichen Krystallographen.

Die Flächen habe ich in der Regel bezeichnet, wie Rammelsberg in seinem Buche „Krystallographische Chemie" und verweise auf die dortigen Abbildungen, wo dergleichen nicht von mir beigegeben sind. Die von mir mit dem Reflexionsgoniometer angestellten Messungen

hatten nicht den Zweck, die Resultate anderer Beobachter zu controliren, sondern dienten nur zur Orientirung und Bestimmung der im Stauroskop untersuchten Flächen. Wenn dabei zweifelhafte Fälle vorkamen oder von mir Fehler bemerkt wurden, so habe ich sie angegeben.

Hexagonales System.

Ammonium - Eisencyanür - Chlorammonium. Die Krystalle zeigten vorherrschend das Rhomboëder von 96° 52′, untergeordnet 2R und OR. Das Kreuz stellte sich auf den Rhombenflächen nach den Diagonalen. Es wurde eine der basischen Flächen durch Schleifen auf einem ebenen, mit etwas Wasser befeuchteten Schleifstein vergrössert und obwohl auf der Fläche, mit dem Turmalin in der gewöhnlichen Weise untersucht, kein deutliches Polarisationsbild zu erkennen war, so zeigte sich im Stauroskop durch dieselbe die Einaxigkeit des Krystalls, da das Kreuz normal erschien und beim Drehen des Krystalls unverändert blieb. Unter den zu Gebote stehenden Krystallen fand sich auch eine Hemitropie nach dem gewöhnlichen Gesetz, wonach die basische Fläche die Drehungsfläche ist.

Apatit. Es konnten die Flächen zweier Pyramiden beobachtet werden, die von P mit dem Randkantenwinkel von 80° 6′ und von $^1/_2$P mit dem Randkantenwinkel von 45° 49′. Das Kreuz stellte sich normal auf die Randkante.

Traubenzucker - Chlornatrium. Ich habe die Krystalle dieser Verbindung meines Wissens zuerst näher bestimmt und gemessen*). Die gewöhnlich vorkommende Combination bezeichnete ich als R. —R. $^1/_2$R. ∞P2. Sie erscheint meistens als eine hexagonale Pyramide mit abgestumpften Randecken und am Scheitel mit drei Flächen zugespitzt, welche auf den abwechselnden Pyramidenflächen ruhen. Den Scheitelkantenwinkel der Pyramide habe ich zu 126° 58′ angegeben, den Randkantenwinkel zu 126° 30′.

In neuester Zeit hat Schabus**) dieselben Krystalle untersucht, die Substanz war aber irrigerweise als Trauben-

*) Dies. Journ. Bd. XXVIII, p. 489.

**) Bestimmung der Krystallgestalten etc. Preisschrift 1855.

zucker bestimmt, wie Pasteur*) aufmerksam gemacht hat. Er fand obige Winkel zu 126° 40′ und 127° 30′ und bestimmte, wie ich, die Krystallisation als hexagonal mit rhomboëdrischem Charakter. Pasteur**) hat dagegen auf Grund des beobachteten Polarisationsbildes die Krystalle für rhombisch erklärt und die scheinbare Hexagonpyramide als entstanden aus Zwillingsbildungen, wie sie beim Aragonit u. a. vorkommen. Die Randkantenwinkel dieser combinirten Pyramide bestimmt er zu 126° 51′, den Prismawinkel zu 119° 54′—120° 12′. Er beschreibt auch die rhomboëdrischen Zuspitzungsflächen, giebt aber eine Abbildung dazu, Fig. 1., welche diese Flächen ganz anders vertheilt, als sie für ein Rhomboëder vorkommen. Sie verändern nämlich am Scheitel nicht die *abwechselnden* Flächen der Pyramide, sondern drei *nebeneinanderliegende*, oben und unten entgegengesetzt. Die Krystalle, welche Schabus und ich untersucht haben, zeigen die genannten Flächen vollkommen so, wie sie dem hexagonalen Systeme entsprechen. Pasteur glaubt, dass diese Flächen Sphenoïden angehören; dann müssten aber zwei derselben an einem der Pyramidenscheitel entgegengesetzt auftreten, aber nicht angränzend nebeneinander, wie die Abbildung zeigt. Die Beschreibung bedarf daher einer Revision. Von dem Polarisationsbild, welches angeschnittene basische Flächen zeigen, sagt Pasteur nur, dass es einen Krystall von zwei Axen anzeige, und Senarmont und Biot haben dieses bestätigt. Nicht aus Misstrauen gegen so ausgezeichnete Beobachter, sondern zu eigener Belehrung habe ich an einem Krystall die basischen Flächen angeschliffen und das Bild beobachtet. Es erscheint in gewissen Lagen ein System von Ringen, welche ein schwarzes Kreuz einschliessen, beim Drehen des Krystalls um die Axe theilt sich aber das Kreuz deutlich in zwei Hyperbeln. Ich war daher sehr begierig auf das Verhalten der Krystalle im Stauroskop. Ich konnte zwei Flächen der Pyramide und zwei von $^1/_2$R beobachten, und stellte an den ersten die

*) *Compt. rend. 1856. No. 7. T. XLII.*

**) *Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. T. 31, p. 92.*

Randkante, an den zweiten die dieser parallele Combinationskante horizontal auf den Träger ein. Das Kreuz erschien normal, wie bei einem hexagonalen Krystall, also auf der Pyramidenfläche in der Lage der Höhenlinien der Dreiecke und auf $^1/_2$R in der Richtung der Diagonalen. Auch die Drehung, die auf einer Scheitelkante der Pyramide beobachtet werden konnte, entsprach dieser Lage. Wurde die Platte mit den angeschliffenen basischen auf den Träger gelegt, und der Krystall zum deutlichen Erscheinen des Kreuzes im Stauroskop gestellt, so drehte sich das Kreuz beim Drehen des Krystalls nicht, wohl aber verschoben sich die Ringe abbrechend und wurden die Arme des Kreuzes getrennt. Es ist immerhin auffallend, dass die beobachteten Flächen der fraglichen Rhombenpyramiden beide im Stauroskop das Kreuz normal auf der Randkante zeigen, ein Fall, der dem hexagonalen System wohl zukommt, im rhombischen aber wenigstens auf einer der Pyramiden einen Unterschied erwarten lassen sollte. Es müsste nur dieser Unterschied oder eine Abweichung vom rechten Winkel so klein sein, dass ihn das Instrument nicht angeben kann. Die Trennung der Kreuzarme am Polarisationsbild beim Drehen zeigt zwar zwei optische Axen an, unter Umständen kommt diese Erscheinung aber auch bei hexagonaler Krystallisation vor. Man kennt Beispiele am Beryll*) und Amethyst. Ich besitze selbst eine Amethystplatte mit angeschliffenen basischen Flächen von 2''' Dicke, welche die Trennung der Kreuzarme beim Drehen eben so zeigt, wie das Salz des Traubenzucker - Chlornatrium. Die Platte wurde auf einem Cylinder befestigt, welcher in einem anderen, der den Turmalin hielt, gedreht werden konnte. — Höchst selten und bis jetzt ohne Analogon im rhombischen System ist das Vorkommen der Flächen, welche ich als $^1/_2$R, bei Schabus —$^1/_2$R, bezeichnet habe, auch wenn man Zwillingsbildungen annehmen will. Unter diesen Umständen bleiben noch Zweifel über die Krystallisation dieses Salzes und wäre sehr zu wünschen, dass die Krystalloptiker

*) Fürst Salm-Horstmar in Pogg. Ann. Bd. LXXXIV, p. 516.

näher untersuchen möchten, wie es sich mit dem Trennen der Kreuzarme am Polarisationsbild einaxiger Krystalle beim Drehen verhält, und in wie weit diese Trennung die Zweiaxigkeit charakterisirt*).

Quadratisches System.

Schwefelsaures Nickeloxyd. $\dot{Ni}\dddot{S} + 7$ Aq. An diesen schönen Krystallen konnte die Pyramide $^0/_2$ mit dem Randkantenwinkel von **106° 50′** beobachtet werden. Das Kreuz stellte sich rechtwinklich auf die Randkante.

Die basischen Flächen zeigten das Kreuz normal und beim Drehen unverändert, nur war das Abbrechen der Ringe und eine kleine Trennung der Kreuzarme bemerklich. So verhielten sich Blättchen von $^1/_2 — ^3/_4'''$ Dicke, dickere zeigten das Kreuz in gewissen Richtungen undeutlich, auch etwas gedreht, und verriethen die Störungen, welche eine optische Axe auf der Fläche anzeigen.

Apophyllit. Wie bei vorigem, wurde an einem geeigneten Krystallbruchstück das Kreuz auf den Randkanten der gewöhnlichen Pyramide normal beobachtet.

Chlorsaures Silberoxyd. Das Kreuz zeigte sich auf den basischen Flächen, wie immer in diesem System normal und beim Drehen des Krystalls unverändert.

Rhombisches System.

Schwefelsaures Kali. S. Rammelsberg pag. 78. Ich konnte einfache Krystalle und daran die Flächen der Pyramide o und des Doma's q beobachten.

Die Scheitelkantenwinkel der Pyramide o messen 131° 8′ und 87° 30′, der Randkantenwinkel = 112° 40′.

Berechnet man daraus die ebenen Winkel der Flächen, so sind sie Fig 2:

in a (stumpfere Scheitelkante zur Randkante) = 72° 25′,

---

*) Nach Fresnel findet beim Bergkrystall in der Richtung seiner Axe eine eigenthümliche Doppelbrechung statt, deren Strahlen aber nicht polarisirt sind, wie bei der gewöhnlichen Doppelbrechung. S. Müller's Physik, 4. Aufl. Bd. I, p. 626.

in c (schärfere Scheitelkante zur Randkante) = 45° 53′,

in b (Winkel der Scheitelkanten) = 61° 42′.

Wurden die Kanten der Reihe nach horizontal eingestellt, so zeigten sich im Stauroskop die Drehungen

auf ac = 7° 30′ nach links,

auf bc = 36°—38° nach rechts,

auf ab = 10° nach rechts.

Die Rechnung giebt, wenn der Drehwinkel auf ac nach der Beobachtung = 7° 30′ (nach links) gesetzt wird, den Drehwinkel

auf bc = 38° 23′ nach rechts,

auf ab = 10° 5′ nach rechts, also sehr nahe übereinstimmend*).

Auf der Domenkante stand das Kreuz normal, wie immer im rhombischen System.

Doppelt-schwefelsaures Kali Die Krystalle haben eine merkwürdige Aehnlichkeit mit denen des Schwefels. Sie bestehen aus der Pyramide p, einer andern s, der basischen Fläche, der makrodiagonalen Fläche und einem makrodiagonalen Doma.

Die Messungen gaben für p Fig. 4 und 5:

am stumpferen Scheitelkantenwinkel 104°,

an den Randkanten 142° 30′.

Daraus berechnet sich der schärfere Scheitelkantenwinkel zu 88° 8′ und die Winkel der Basis zu 98° 43′ 32″ und 81° 16′ 28″.

Die Pyramide s bildet mit p den Winkel von 152° bis 153°. Für letzteren Winkel (genauer 153° 13′) wird s = $^1/_3$P, wie solches auch am Schwefel vorkommt. Ihr Randkantenwinkel misst 88° 56′.

---

*) Zum Verständniss der Zeichnungen hat man sich zu erinnern, dass der Perpendikel auf eine Seite der Fläche die Turmalinaxe vorstellt und also gegen ihn die Drehung stattfindet. Wenn es also Fig. 2 heisst: Drehung auf ac = $7^1/_2$° nach *links*, so liegt das Kreuz unter diesem Winkel *rechts* vom Perpendikel auf ac oder von der Turmalinaxe, die mit dem vertikalen Kreuzarm des Polarisationsbildes des Calcits gleiche Lage hat.

Die Combination ist zu bezeichnen

$$P,\ {}^1/_2P,\ \bar{P}\infty,\ oP,\ \infty\bar{P}\infty.$$

Aus dem Neigungswinkel der Pyramide p berechnen sich die ebenen Winkel der Fläche Fig. 3:

in a (stumpfere Scheitelkante zur Randkante) = 74° 37′,

in c (schärfere Scheitelkante zur Randkante) = 69° 28′,

in b (zwischen beiden Scheitelkanten) = 35° 55′.

An einem ziemlich grossen Krystall wurde zu einer Fläche von p eine parallele angeschliffen und die Kanten oder Seiten des Dreiecks der Reihe nach horizontal eingestellt und die Drehung beobachtet. Sie stimmten am besten für

ac = 28° nach rechts (die Fläche in der Stellung wie Fig. 3),

ab = 43° 23′ nach rechts,

bc = 7° 28′ nach rechts.

Auf der makrodiagonalen Fläche, nach der Hauptaxe vertikal eingestellt, stand das Kreuz normal*).

Unterschwefelsaures Natron. Die Krystalle dieses Salzes sind Combinationen zweier Rhombenpyramiden, eines rhombischen Prisma's, eines brachydiagonalen Doma's und der brachydiagonalen Fläche. Ich konnte die Neigung der Prismenflächen zur brachydiagonalen Fläche, $\infty P : \infty\breve{P}\infty$ messen, er ist 121°; ferner die Neigung des Doma's, welches $\breve{P}\infty$, zu eben dieser Fläche = 135° 40′.

Daraus wurde die Pyramide P berechnet:

Scheitelkantenwinkel = 125° 14′ und 80° 4′,

Randkantenwinkel = 126° 34′,

Winkel der Basis = 118° und 62°.

---

*) Das vertikale oder horizontale Einstellen führt natürlich zu gleichen Resultaten. Man wird in der Folge überhaupt nur vom *Einstellen einer Seite in's Stauroskop* zu sprechen haben, weil man schon weiss, dass dieses Einstellen vertikal oder horizontal nach den Quadratseiten geschieht. Vorläufig habe ich die Stellungen noch speciell bezeichnet. Bei den Untersuchungen, die den Pleochroismus betreffen, ist letzteres auch nothwendig.

Eine Messung für die zweite Pyramide p' : P ergab den Winkel = 161° 30', woraus folgt, da die Tangenten der halben Randkantenwinkel sich verhalten = 1 : $^1/_2$, dass p' = $^1/_2$P. Die weitere Rechnung giebt für diese $^1/_2$P:

die Scheitelkantenwinkel = 137° 26' und 105° 40',
den Randkantenwinkel = 89° 38' 40".

Das Zeichen der Combination ist:

P . $^1/_2$P . ∞P . P̆∞ . ∞P̆∞*).

Die Pyramide $^1/_2$P konnte im Stauroskop beobachtet werden.

Wurde die Randkante horizontal eingestellt, so ergab die Drehung (die schärfere Scheitelkante rechts) 19° nach links, wurde die stumpfere Scheitelkante so eingestellt, so war die Dehung 4°—5° nach rechts.

Aus den Neigungswinkeln berechnen sich die Flächenwinkel von $^1/_2$P Fig. 6:

zwischen der stumpferen Scheitelkante und Randkante in a = 66° 55',
zwischen der schärferen Scheitelkante und Randkante in c = 40° 16',
zwischen beiden Scheitelkanten in b = 72° 49'.

Für die Drehung von 19° auf ac nach links ergiebt die Rechnung die Drehung auf ab = 4° 5' nach rechts und auf bc = 21° 16' ebenfalls nach rechts.

Die Krystalle zeigen durch dic Domenflächen das Kreuz normal auf die Domenkante. Sie sind sehr vollkommen nach diesen Flächen, also nach P̆∞ zu spalten, und stehen auf ihnen die optischen Axen etwa mit einer Neigung von 70°. Man sieht durch dieselben mit dem Turmalin ein System schmaler, in die Länge gezogener Ringe mit zwei durchgehenden Büscheln, deren einer schön blau, der andere schwärzlich und gelbroth umgeben. Die Richtung der Büschel ist rechtwinklich gegen die Domenkante. Es bietet dieses Salz vielleicht den ersten

---

*) Heeren hat diese Krystalle bereits beschrieben und seine Messungen kommen im Wesentlichen mit den meinigen überein. Für die Zeichen hat er das Doma P̆∞ zum Prisma ∞P gewählt.

Fall dar, wo man durch die vorkommenden Flächen die beiden optischen Axen direct so beobachten kann, dass jede der vier Flächen das Polarisationsbild giebt. Dieses Durchgehen der optischen Axen verrieth sich auch an einigen Spaltungsstücken deutlich im Stauroskop durch erscheinende schmale Farbenstreifen, als das Kreuzbild beim Drehen sich bleichte.

Citronsaures Natron. $\dot{N}a\bar{C}+3aq$. Es konnte das Prisma p, das Doma r und das rectanguläre Prisma beobachtet werden. S. Rammelsberg p. 333. Sie verhielten sich dem rhombischen System gemäss.

Einfach chromsaures Kali. Es wurde das Doma von 107° 46′ beobachtet. Das Kreuz stand rechtwinklig auf der Domenkante.

Ameisensaurer Strontian. Ich konnte sehr schöne tafelförmige Krystalle beobachten, bestehend aus dem rhombischen Prisma p von 118°, der brachydiagonalen Fläche b und dem brachydiagonalen Doma q von nahezu 118°. Heusser giebt den Prismenwinkel zu 117° 26′ an und den Winkel am Doma zu 118° 30′. Kopp nimmt beide Winkel als gleich und betrachtet daher die Krystalle als Quadratpyramiden mit der basischen Fläche. Dass letztere Ansicht nicht die richtige sei, darüber konnte das Stauroskop sogleich unzweideutig Aufschluss geben. Wurden die Tafeln nach dem Quadratzeichen des Trägers eingestellt, so zeigte sich das Kreuz auf der Fläche b normal, beim Drehen um 45° aber verschwand es fast vollständig, die Fläche kann also nicht die basische des quadratischen Systems sein. Dass aber die Krystalle rhombisch und nicht vielleicht klinorhombisch, ergab sich aus dem Verhalten der Flächen p und q, welche nach ihren Kanten vertikal eingestellt das Kreuz normal zeigten, was im klinorhombischen System wohl für die eine Art solcher Flächen (wenn sie nämlich Schiefendflächen oder Hemidomen), aber nicht für beide, nämlich nicht auch für die prismatischen vorkommt.

Aepfelsaures Ammoniak. Die Krystalle, ähnlich den vorigen, verhielten sich eben so. Das Kreuz stand auf b

normal, wenn die Kante $\frac{p}{b}$ (S. Fig. 7) vertikal eingestellt war, und es stand auf q normal, wenn $\frac{q}{b}$, und auf p, wenn $\frac{p}{p}$ vertikal oder horizontal eingestellt wurden.

Salpetersaures Silberoxyd. Auf der basischen Fläche stellte sich das Kreuz nach den Diagonalen.

Traubensaures Natron-Ammoniak. Die Krystalle, welche ich beobachten konnte, waren zwölfseitige Prismen mit der basischen Fläche (Fig. 8). Die Messungen gaben:

c : c über d = 132°,
b : b über d = 96°.

Die Tangenten dieser halbirt genommenen Winkel verhalten sich sehr nahe wie 2 : 1, Dieses angenommen und c : c = 132°, so sind die Winkel folgende:

a : b = 131° 41′,
b : c = 162° 19′,
c : d = 156°.

Die Combination besteht daher aus zwei rhombischen Prismen, das eine von 132° und 48°, das andere von 96° 38′ und 83° 22′, dazu die drei einzelnen Flächenpaare des rhombischen Systems.

Auf der basischen Fläche stellte sich das Kreuz rechtwinklig auf a und d oder nach den Diagonalen der rhombischen Prismen, auf den übrigen Flächen stand das Kreuz in der Richtung der Hauptaxe.

Citronensäure. Es wurden die Domen von 44° 39′ und von 78° 47′ beobachtet, eben so das Prisma von 117° 30′. Das Kreuz stellte sich rechtwinklig auf ihre Kanten, auf der basischen Fläche nach den Diagonalen.

Asparagin. Miller hat die Krystalle als hemiedrisch rhombisch bestimmt, Kopp dagegen als klinorhombisch. Es wurde das Prisma p von 116° 50′ (Kopp) beobachtet und die Flächen c und r′ mit dem Winkel von 129° [illegible]′. (S. Rammelsberg p. 362). Das Kreuz stellte sich auf die Kanten $\frac{p}{p}$ und eben so auf die Kante $\frac{c}{r'}$ normal, wie

es immer im rhombischen, aber nicht im klinorhombischen System beobachtet wird.

Kalium-Wismuthchlorid. Es konnte die basische Fläche beobachtet werden. Das Kreuz stellte sich nach den Diagonalen.

Kaliumeisencyanid. Ich beobachtete Krystalle, welche die von Schabus angegebene Rhombenpyramide von 111° 16′ und 128° 28′ Scheitelkantenwinkel und 81° Randkantenwinkel zeigten und dazu die makrodiagonale und die brachydiagonale Fläche, während das rhombische Prisma von 104° 34′ fehlte. Die Krystalle nach der Hauptaxe vertikal eingestellt, zeigten auf den erwähnten einzelnen Flächenpaaren das Kreuz normal, wie es dem rhombischen System entspricht.

Klinorhombisches System.

Schwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak. Der Prismenwinkel maass 109°. War die Endfläche und das gewöhnlich vorkommende Klinodoma oben nach links geneigt und das Prisma nach der Hauptaxe vertikal eingestellt, so war die Drehung auf der Prismenfläche 5°—6° nach rechts.

Schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak. Verhielt sich dem vorigen ähnlich. Die Drehung war 4°—6°.

Schwefelsaures Talkerde-Ammoniak. Es wurde wie bei den vorigen das Prisma p von 109° 30′ beobachtet. (S. Rammelsberg p. 237.) Wurde $\frac{p}{p}$ vertikal eingestellt und lag die Endfläche c oben nach rechts, so war die Drehung auf p = 7° links, lag c oben nach links. war die Drehung auf p = 7° rechts. Auch die klinodiagonale Fläche konnte beobachtet werden. Lag c oben links und $\frac{p}{p}$ vertikal, so war die Drehung 7°—9° nach rechts.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Ammoniak. Es konnte das Prisma p gemessen werden, nach Miller 108° 56′. Die Drehung auf p, wenn $\frac{p}{p}$ vertikal, war ohngefähr 12°—15°. Die Krystalle waren aber zu trüb, um eine sichere Bestimmung erhalten zu können.

Schwefelsaures Kobaltoxyd-Kali. Es konnte das Prisma p von 109° beobachtet werden. Die Neigung der Endfläche c zum Klinodoma q fand ich nahezu 154°.

War p nach der Axe oder nach der Kante $\frac{p}{p}$ vertikal eingestellt und lag c oben nach rechts, so war die Drehung auf p = 11°—13° nach links.

Schwefelsaures Nickeloxyd-Kali. Verhielt sich ähnlich dem vorigen. Lag c oben rechts, so war die Drehung auf dem Prisma p ($\frac{p}{p}$ vertikal eingestellt) 10°—12° nach links, lag c oben nach links, war diese Drehung eben so viel nach rechts. Der Winkel von 10° schien der beständigste. Auf der Kante $\frac{c}{p}$ schien das Kreuz normal zu stehen. Berechnet man die ebenen Winkel von p und zeichnet das Kreuz mit 10° Drehung auf $\frac{p}{p}$ ein, so ergiebt sich der Drehwinkel auf $\frac{c}{p} = 1^0\ 8'$.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali. Das Prisma p von 107° 35', wie bei den vorigen beobachtet, zeigte eine auffallende Verschiedenheit der Drehwinkel.

Vertikal nach der Kante $\frac{p}{p}$ eingestellt, war die Drehung, wenn c oben nach rechts lag, 24° nach links, lag c links, war sie 24° nach rechts. Die Beobachtungen an zwei sehr klaren Krystallen angestellt, gaben bei mehrfacher Wiederholung dieselben Resultate. Auf c stellte sich das Kreuz nach den Diagonalen.

Schwefelsaures Talkerde-Kali. Es wurde das Prisma von 108° 45' (Brooke) beobachtet. War die Seitenkante $\frac{p}{p}$ vertikal, c oben nach rechts geneigt, so war die Drehung fast constant 16° nach links.

War die Kante $\frac{c}{p}$ an die Stelle der vorigen gerückt, so war die Drehung 8° nach links.

Der Drehwinkel auf $\frac{p}{p}$ ist auffallend grösser, als der des isomorphen Ammoniaksalzes (ihre Prismenwinkel differiren nur um 45′, die Neigung von c : p um 2° 25′). Ich berechnete*) also die ebenen Winkel von p, um zu sehen, in wie weit die beiden Drehwinkel zusammenstimmen. Die ebenen Winkel von p ergeben sich = 81° 1′ und 98° 59′. Die Rechnung für die Kreuzlage giebt, wenn die Drehung auf $\frac{p}{p}$ = 16° ist, für $\frac{c}{p}$ 7° 1′. Die Drehwinkel stimmen also bis auf einen Grad überein.

Die isomorphen Verbindungen $\dot{R}\dddot{S} + NH_4O\dddot{S} + 6\,Aq$, wo $\dot{R}$ = Zinkoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, welche ich schon früher untersucht habe, und die, wo $\dot{R}$ = Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Talkerde, haben für dasselbe Prisma p die Drehwinkel zwischen 4° und 9°, die Verbindung aber, wo $\dot{R}$ = Kupferoxyd, weicht merklich ab mit dem Winkel von 12°—15°.

Die mit den vorigen isomorphen Kali-Verbindungen, wo $\dot{R}$ = Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Talkerde, haben grössere Drehwinkel, nämlich von 10—16°, und die Verbindung, wo $\dot{R}$ = Kupferoxyd, zeigt hier wieder einen auffallend grösseren Drehwinkel, nämlich 24°.

Es scheint fast, als wenn die Drehwinkel für die betreffenden *Kali-Verbindungen noch einmal so gross* wären, als die für die analogen *Ammoniak-Verbindungen.*

Schwefelsaures Eisenoxydul - Kali. Ich konnte Krystalle beobachten, welche aus einem Prisma von 130°, einer Endfläche c, einer andern Gegenfläche r und einem Klinodoma bestanden, wie letztere Flächen beim schwefelsauren Talkerde-Kali vorkommen (s. Rammelsberg p. 236).

---

*) Es dient dazu im klinorhombischen System die Formel:

$$\cos . o = \tang \alpha . \cotg . \beta$$

o = der spitze ebene Winkel von p, α = der halbe Winkel der scharfen Seitenkante $\frac{p}{p}$, β = die Neigung der Endfläche zur Seitenfläche c : p.

Ich fand c : q = 154°, c : r = 116½°. Das Prisma von 130°, welches Marx auch am schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak beobachtet hat, ist bis jetzt am isomorphen Talkerdesalz nicht vorgekommen. Die Tangenten der halben Winkel des Prisma's p am Talkerdesalz von 108° 45′ und des Prisma's von 130° deuten auf das Verhältniss 1 : $^3/_2$.

Das stauroskopische Verhalten war folgendes. Wurde das Prisma von 130° nach der Seitenkante vertikal eingestellt und lag die Endfläche c oben links, so war die Drehung 24° nach links, lag die Endfläche c oben nach rechts, so war die Drehung 24° ebenfalls nach rechts.

Auf c stand das Kreuz nach den Diagonalen.

Natrium-Eisencyanür. Auf den Flächen des Prisma's p von 99° 40′ (Bunsen), wenn die Kante $\frac{p}{p}$ vertikal eingestellt war, ergab sich die Drehung 15° nach links und rechts gegen die stumpfe Seitenkante auf den beiden p Flächen. (S. Rammelsberg p. 220.)

Auf der klinodiagonalen Fläche, nach der Hauptaxe vertikal eingestellt, war die Drehung 16° nach rechts, wenn die Domenkante oben nach rechts geneigt war, auf derselben Fläche, wenn ihre Combinationskante mit dem Klinodoma q (von 140°) vertikal eingestellt wurde, war die Drehung 26° nach rechts, wenn die Prismenkante oben nach links sich neigte.

Die beobachtete Fläche ist ein Rhomboïd, dessen ebene Winkel aus dem Winkel des Prisma's p und des Klinodoma's q berechnet, sich zu 98° 20′ und 81° 40′ ergeben. Fig. 11.

Für den Drehwinkel von 16°, wenn die Prismenkante ac vertikal, ersieht man, dass der Drehwinkel 24° 20′ messen muss, wenn die Domenkante ab vertikal eingestellt wird.

Chlorsaurer Baryt. Die Krystalle zeigten das Prisma p von 97° und das Klinodoma q von 79° 10′ (Kopp).

Es konnte das Prisma p beobachtet werden. Nach der Kante $\frac{p}{p}$ vertikal eingestellt, war die Drehung 19° bis

20^0 auf den beiden Flächen an der scharfen Seitenkante, auf der einen nach links, auf der andern nach rechts. Die Krystalle waren sehr schön.

Arseniksaures Natron. Es konnte das Prisma p : p von 101^0 14′ gemessen werden, p : b = 140^0 37′ und p : c = 94^0 26′. Fig. 12.

Wurde die Kante $\frac{p}{p}$ vertikal eingestellt und lag c oben nach rechts, so war die Drehung auf p = 29^0—30^0 nach links, lag c oben nach links, so war dieselbe Drehung correspondirend nach rechts.

Auf der klinodiagonalen Fläche, wenn c oben nach links lag ($\frac{p}{p}$ vertikal), war die Drehung 22^0 nach rechts.

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali. (Rammelsberg p. 254.)

Gemessen wurde p: p, o′ : o′, o, : b.

Beobachtet wurde das Klinodoma o′. Die stumpfe Kante $\frac{o'}{o'}$ vertikal eingestellt, war die Drehung auf der links an dieser Kante liegenden Fläche o′ = 14^0 nach rechts, auf der rechts liegenden Fläche o′ = 14^0—15^0 nach links, also correspondirend.

Die Krystallflächen waren streifig und konnten nur durch annähernd parallele Flächen beobachtet werden.

Ameisensaures Kupferoxyd. (Rammelsberg p. 282.)

Es wurde p : p und o′ : p gemessen, die Flächen o und b fehlten, die Spaltbarkeit nach c deutlich. Wurde die Kante $\frac{p'}{p'}$ vertikal eingestellt und lag c oben nach rechts geneigt, so war die Drehung auf p = 16^0—18^0 nach links, lag c oben nach links, so war die Drehung auf der zweiten p Fläche correspondirend 16^0—17^0 nach rechts. Im Mittel 17^0. Die Krystalle sehr schön.

Weinsaures Ammoniak. (Rammelsberg p. 306.) Einfach-rechts-weinsaures Ammoniak.

Es konnte a : c und r′ : a gemessen werden. Wurde die Kante $\frac{a}{c}$ horizontal eingestellt, so stand das Kreuz normal auf a und ebenso auf c.

Die eine optische Axe scheint fast rechtwinklig auf c zu stehen, wonach eine vollkomme Spaltung geht.. Man sieht durch diese Fläche mit dem Turmalin das gewöhnliche Polarisationsbild zweiaxiger Krystalle.

Taurin. (Rammelsberg p. 390.) Es konnte p : p gemessen werden und p : b. Wurde die Kante $\frac{p}{p}$ vertikal eingestellt, so war die Drehung auf der links von der stumpfen Kante $\frac{p}{p}$ (mit 111° 28′) gelegenen Prismenfläche p = 9°—10° (s. Fig. 9) nach links, auf der rechts gelegenen p′ correspondirend nach rechts und auf der anliegenden klinodiagonalen Fläche b = 40°—42° nach rechts.

Zimmtsäure. Die Krystalle der Zimmtsäure bilden rhombische Tafeln, welche zum klinorhombischen System gehören. Sie bestehen aus einem Prisma p von 99° und 81°, mit einem auf die stumpfe Seitenkante aufgesetzten Klinodoma q von 145° 13′, dessen Kante zur Axe unter 82° 58′ geneigt ist, ferner aus der klinodiagonalen Fläche b, welche die breite Fläche der Tafel bildet. So bestimmte Schabus die Krystallisation und meine Messungen gaben dasselbe Resultat. An einem Krystalle fand ich zwischen q und b noch eine Fläche q′, doch nur an einer Seite ausgebildet, sie war zu b unter 122° geneigt. Der Winkel Klinodoma's q′ an der Endkante ist also 116°, der von q = 145° 13′. Die Tangenten der halben Winkel verhalten sich wie 1 : 2.

Die Krystalle sind nach b ausgezeichnet spaltbar und diese Fläche konnte ich im Stauroskop untersuchen.

Wurde die Kante $\frac{p}{b}$ = ac (Fig. 25) vertikal eingestellt, das Klinodoma q oben nach links geneigt, so war die Drehung 61°—63° nach rechts.

Wurde die Domenkante von q = ab vertikal eingestellt, p oben nach rechts geneigt, so war die Drehung 36° nach links.

Mit letzterem Winkel, welcher constanter erhalten wurde, als der andere, und mit den ebenen Winkeln von b ergiebt sich die Drehung auf b = 61°.

Am Orthoklas habe ich an einem schönen Krystall n Drehwinkel auf $\frac{c}{p}$ zu 49° beobachtet, danach ist er für = 35°.

Klinorhomboidisches System.

Kupfervitriol. Ich konnte an sehr schönen Krystallen ig. 13) die Winkel messen:

$$p' : p = 123^0\ 10',$$
$$p' : a = 154^0\ 1',$$
$$p : a = 149^0\ 9'.$$

Bei Rammelsberg sind die Winkel p : a und p' : a richtig zu 155° 28' und 132° 39' angegeben.

Die Drehwinkel im Stauroskop wurden doppelt bemmt, indem die zweierlei Seiten jeder Fläche nacheinder vertikal eingestellt wurden. Es war dann das Reltat der Messung auf der einen oder andern Seite connter und wurde zur Correction des weniger constanten nutzt, indem dazu die ebenen Winkel der Flächen beizogen wurden, welche ich aus den Neigungswinkeln behnete. Diese Neigungswinkel sind:

$$p' : p = 123^0\ 10',$$
$$p' : o = 109^0\ 15',$$
$$p : o = 127^0\ 40':$$

Es ergeben sich daraus nach der bekannten Formel schiefwinklige sphärische Dreiecke die ebenen Winkel für

$$p' = 123^0\ 2' \text{ u. } 56^0\ 58',$$
$$p = 90^0\ 24' \text{ u. } 89^0\ 36',$$
$$o = 117^0\ 32' \text{ u. } 62^0\ 28'.$$

Wurde die Fläche p' nach der Kante $\frac{p}{p}$ vertikal einstellt, o oben nach rechts geneigt, so war die Drehung °—15° nach rechts; wurde die Kante $\frac{p'}{o}$ vertikal eingellt, p oben nach links geneigt, so war die Drehung 42° ch links, oder 48° nach rechts. Diese Winkel zeigten h constanter als der erste, welcher demnach mit Hilfe r ebenen Winkel corrigirt 14° 58' ergiebt (s. Fig. 22).

Wurde die Fläche p nach der Kante $\frac{p'}{p}$ vertikal eingegestellt, o in der Lage wie Fig. 13, so war die Drehung 18°—19° nach rechts, wurde sie nach der Kante $\frac{o}{p}$ vertikal eingestellt, o nach links geneigt, so war die Drehung nach rechts 16°—17°.

Für den Drehwinkel auf $\frac{p'}{p}$ zu 18° ergiebt die Rechnung mit dem ebenen Winkel die Drehung auf $\frac{o}{p}$ = 17° 36'. (S. Fig. 23.)

Wurde die Fläche o nach der Kante $\frac{o}{p'}$ vertikal eingestellt, p oben nach rechts geneigt, so war die Drehung fast constant 21½° nach links, wurde sie nach der Kante $\frac{o}{p}$ eingestellt, so wechselten die Drehwinkel zwischen 6° und 9° nach rechts.

Für den Drehwinkel auf $\frac{o}{p}$ = 21½° ergiebt die Rechnung mit Zuziehung der ebenen Winkel von o den Drehwinkel auf $\frac{o}{p}$ = 6° 32'. (S. Fig. 24.)

Auf der Fläche a war der Drehwinkel, wenn die Kante $\frac{a}{p}$ vertikal eingestellt wurde, 13°—15° nach rechts.

Ich habe diesen nicht durch die Beobachtung auf der Kante $\frac{o}{a}$ controlliren können, da diese Kante am Krystall zu kurz war.

Salpetersaures Wismuthoxyd. Ich konnte ein achtseitiges Prisma beobachten, im Querschnitt wie Fig. 14.

Die Winkel waren nur annähernd zu messen:

a : b = 139°,
b : c = 122°,
c : d = 138°,
d : a = 143°.

Die Summe der acht Winkel giebt einen Ueberschuss

von 4°, es war aber mein Zweck nicht, an dem unvollkommen ausgebildeten Krystall die Flächen genau zu bestimmen, sondern mich nur zu überzeugen, dass im klinorhomboidischen System, wie frühere Beobachtungen andeuteten, auf jeder Fläche einer Zone für dieselbe Stellung der Zonenaxe der Drehwinkel ein anderer ist, und dieses ergab auch der untersuchte Krystall.

Wurde die Seitenkante vertikal eingestellt, so war die Drehung auf a nach links gegen 25°, auf b nach links gegen 30°, auf c ebenfalls nach links gegen 12°.

An Krystallen des *doppelt chromsauern Kali*, welche keine Störung der Structur bemerken liessen und an denen die Winkel p : b und a : b bei Rammelsberg p. 186 gemessen werden konnten, zeigte sich auf der Fläche b, wenn die Kante $\frac{p}{b}$ vertikal eingestellt wurde, der Drehwinkel im Durchschnitt 25°—26°.

Unterschwefligsaurer Kalk. Von besonderem Interesse war mir die Untersuchung der Krystalle dieser Verbindung, welche seiner Zeit Mitscherlich zur Aufstellung des diklinoëdrischen Krystallsystems Veranlassung gegeben haben. Es standen mir sehr schöne Exemplare zu Gebote, an welchen aber die Flächen nicht alle ausgebildet waren, welche Mitscherlich angiebt. Ich beziehe mich auf seine Abbildungen.*)

*) Das citirte Buch von Rammelsberg ist leider nicht frei von Fehlern, und dergleichen können begreiflich mancherlei vergebene Arbeit machen, bis sie entdeckt werden. So findet sich bei Mitscherlich die Neigung von P : c = 134° 53¼', ist aber in seiner Zusammenstellung der Winkel durch Verwechslung mit c : a' zu 27° 51¼' angegeben. Bei Rammelsberg ist im Zeichen obiges P : c = c : q' und dafür weder 134° 53' angegeben, noch auch obiges 27° 51¼', sondern 127° 51' gesetzt, also ein doppelter Fehler. Für c : p' steht 127° 17', der Winkel ist aber 107° 17'. Auch ist vergessen worden, die p Flächen durch beigegebene Striche zu unterscheiden, während Mitscherlich sehr zweckmässig die entsprechenden mit M, M', M'' und M''' bezeichnet hat. Von einer genauen und möglichst zahlreichen Angabe der Winkel hängt vorzüglich die praktische Brauchbarkeit eines Buches, wie das erwähnte, ab, denn nach den Winkeln verlangt man zunächst und haben die krystallo-

Es waren an den Krystallen vorhanden die Flächen P, M', a, f, m, n, g, i und I (s. Fig. 17), es fehlte die Hälfte des Prisma's M, nämlich die Flächen M und M'' und K, b war nur sehr untergeordnet entwickelt.

Ich konnte a und M' sehr gut beobachten und stellte sie parallel der Axe oder nach der Kante $\frac{a}{M'}$ vertikal ein (s. Fig. 18). Die Drehung auf a war 15° rechts, auf M' = 33° rechts.

Um diese Drehwinkel weiter zu bestimmen, wurde die Fläche a auch nach der Kante $\frac{P}{a}$ vertikal eingestellt, der Drehwinkel auf a ergab sich zu 23°—24° nach rechts.

Zeichnet man das Kreuz in die Fläche a (Fig. 19), deren ebene Winkel 81° 16' und 98° 44', und nimmt man den Drehwinkel auf der Kante $\frac{P}{a}$ zu 24°, so ergiebt sich für die Kante $\frac{a}{M}$ der Winkel = 15° 16', welches mit obiger Messung sehr wohl übereinstimmt.

Ebenso wurde für die Fläche M' der Drehwinkel auch auf der Kante $\frac{P}{M'}$ untersucht und diese vertikal eingestellt. Er ergab sich zu 63°. Aus den ebenen Winkeln der Fläche M' = 98° 10' und 81° 50' berechnet sich dieser Winkel zu 65° 10', wenn man für die Kante $\frac{a}{M'}$ von dem vorher angegebenen zu 33° ausgeht (s. Fig. 20).

Diese Beobachtungen reichen aber nicht aus, um den optischen Charakter der fraglichen Krystalle genügend zu bestimmen.

Dazu war noch eine Untersuchung der Fläche b noth wendig, welche an meinen Krystallen nur sehr klein vor-

---

graphischen Zeichen dabei nur untergeordneten Werth, da man die Axenverhältnisse, welche sie angeben, bekanntlich nicht unmittelbar messen kann, und besonders im klinorhomboidischen System wohl Wenige sich die mancherlei Winkel, die oft in Betracht kommen, daraus berechnen werden.

handen war. Ich habe daher diese Fläche rechtwinklig zu a angeschliffen und die Drehwinkel sowohl auf der Kante $\frac{M'}{b}$, als auf $\frac{P}{b}$ bestimmt. (Fig. 18.)

War die Stellung des Krystalls wie Fig. 18 und Fig. 20 und $\frac{M'}{b}$ vertikal, so war die Drehung 40° rechts, wurde $\frac{P}{b}$ vertikal eingestellt, so war die Drehung 23° rechts. Diese Winkel stimmen vollkommen zusammen, wenn man die ebenen Winkel der Fläche b = 107° 13′ und 72° 47′ für die Kreuzlage in Rechnung zieht (Fig. 21). Man erhält dann den zweiten Drehwinkel = 22° 47′.

Es ist nach diesem Verhalten kaum mehr zu bezweifeln, dass die Krystallisation des unterschwefligsauren Kalks weder ein eigenes System bilde, noch mit partiellen Ausbildungen klinorhombisch sei, sondern dass sie dem klinorhomboidischen System angehöre und der Winkel a : b nur annähernd ein rechter sein könne.

Alle diese Beobachtungen bestätigen die optische Charakteristik der Krystallsysteme, welche ich schon im ersten Aufsatze über das Stauroskop angegeben habe. Es war zu erwarten, dass die Richtungen, in denen ein Krystall die Lichtschwingungen hat, wie sie vom Spiegel kommen, oder auch die dazu rechtwinkligen (und diese Richtungen sind es, welche von dem normal stehenden Kreuz im Stauroskop angezeigt werden), dass sie in einem gesetzlichen Zusammenhang stehen mit dem Bau des Krystalls, wie mit der Substanz desselben, und gleichwohl ist dabei die Symmetrie, mit welcher es geschieht, überraschend. Dieses gilt namentlich für das klinorhombische System. Man bemerkt, dass die geneigten Kreuze auf den vorkommenden rhombischen Prismen oder auch auf den Klinodomen immer mit demselben Winkel der Kante zugewendet oder abgewendet sind, welche in den klinodiagonalen Hauptschnitt fällt, so dass dadurch dieser Hauptschnitt leicht erkannt und gefunden werden kann, wenn auch nur solche pris-

matische Flächen am Krystall vorhanden sind. Es neigen sich demnach am Hendyoeder die Kreuze auf den Seitenflächen mit gleichem Winkel gegen die Seitenkante, auf welcher die Endfläche ruht, aber natürlich in der Art, dass dieser Winkel, wenn er auf einer Fläche an der vorderen Seitenkante K (Fig. 10) nach rechts beobachtet worden, auf der gleichartigen hintern Kante K' nach links vorkommt, oder umgekehrt.

Wenn z. B. ein Hendyoeder (Fig. 10), auf der Fläche p^1 beobachtet ($\frac{p^1}{p^2}$ vertikal gestellt), die Drehung um 30° nach *rechts* zeigt, so zeigt es auf p^2 dieselbe Drehung nach *links*, auf der Rückseite aber erhält man auf der Fläche p^3 bei der Drehung nach *rechts* das Complement von 30° oder 60° und ebenso auf p^4 beim Linksdrehen.

Diese Symmetrie, welche mit dem Erscheinen des normalen Kreuzes auf der orthodiagonalen Fläche, zusammenzuhängen scheint, zeigt sich nicht auf der klinodiagonalen Fläche, welehe stets das Kreuz gedreht hat. Fig. 15 zeigt ein aufgewickeltes achtseitiges Prisma dieses Systems, aus den Prismenflächen m, der orthodiagonalen Fläche o und der klinodiagonalen k bestehend, mit den eingezeichneten Kreuzlagen.

Man kann fragen, ob nicht auch Hendyoeder möglich sind, an welchen keine Drehung des Kreuzes auf den Seitenflächen vorkommt. Ich glaube, dass sich dergleichen ebensowenig finden werden, als Prismen des rhombischen Systems, auf deren Flächen die Kreuze gedreht erscheinen. Kommt aber ersteres nicht vor, dann ist auch begreiflich und in den Symmetrie-Verhältnissen angedeutet, dass die klinodiagonale Fläche das Kreuz ebenfalls gedreht haben wird.

Ein Beweis für die Möglichkeit der Erscheinung des normalen Kreuzes auf der klinodiagonalen Fläche, wenn eine ihrer Combinationskanten mit den Nebenflächen vertikal eingestellt wird, liesse sich geben, wenn gezeigt werden könnte, dass solche Nebenflächen für bestimmte Hendyoeder nach dem Gesetze der Axenveränderung vorkommen können. Es sei z. B. (Fig. 16) abcd die klino-

diagonale Fläche, ac die Richtung der orthodiagonalen, ab die Endfläche und XX die Kreuzrichtung, so ist klar, dass, wenn eine zweite Endfläche af mit der Richtung der Kreuzlage XX (oder ein entsprechendes Klinodoma) vorkommen könnte, das Kreuz der klinodiagonalen Fläche auf af normal erscheinen müsste. Wenn man die Richtung von ab : Axe kennt, so müsste für die Möglichkeit der Fläche af die Tangente von bae in einem rationalen Verhältniss zur Tangente von fae stehen. So einfach die Lösung dieser Aufgabe scheint, so finden sich zur Zeit doch Hindernisse, welche sie unausführbar machen, und diese liegen darin, dass man weder die Drehwinkel, noch auch die Krystallwinkel selbst mit einer hinreichenden Genauigkeit kennt. Eine solche Kenntniss ist aber zur Entscheidung erforderlich, denn man weiss, dass Winkeldifferenzen von einer oder einigen Minuten dergleichen Verhältnisse rational oder irrational erscheinen lassen, wenn man nicht, wie es gewöhnlich bei den krystallographischen Rechnungen und Axenbestimmungen secundärer Flächen geschieht, mit Annäherungen zufrieden ist. Man weiss ebenso, dass die besten Messungen an verschiedenen Krystallen derselben Art Differenzen zeigen, welche unentschieden lassen, welcher Winkel der wahre sei, und dass wir selbst im tesseralen System über die Winkel der Formen nur insoferne unumstössliche Sicherheit baben, als die angenommene Gleichartigkeit der rechtwinkligen Axen eine Wahrheit ist, wofür allerdings zahlreiche und gewichtige Gründe vorhanden sind.

Zunächst also müssen wir uns an die Beobachtungen halten und diese haben für 28 wohl bestimmbare Krystalle verschiedener Species auf den erwähnten Flächen immer gedrehte Kreuze, in keinem Falle aber das Kreuz normal gezeigt. Dass übrigens der Drehwinkel unter Umständen einem rechten sehr nahe kommen kann versteht sich von selbst. — Es wird nicht überflüssig sein die bisher gesammelten Erfahrungen für das Verhalten der verschiedenen Krystallsysteme noch einmal zur Uebersicht zusammenzustellen.

I. System der einfachstrahlenbrechenden Krystalle. Tesserales System.

Die tesseralen Krystalle zeigen in jeder Lage, welche man ihnen auf dem Träger giebt, das Kreuz im Stauroskop normal und beim Drehen des Trägers unverändert. Steinsalz, Alaun, Spinell etc. Ebenso verhalten sich amorphe Massen.

II. Systeme der doppeltstrahlenbrechenden Krystalle.

Alle doppelt brechenden Krystalle zeigen in gewissen Richtungen das Kreuz gedreht oder löschen beim Drehen das normale Kreuzbild aus, nur in einzelnen Richtungen verhalten sie sich zum Theil wie die tesseralen.

III. Systeme von einer optischen Axe.

1) *Quadratisches System.*

1. Auf den Flächen der *Quadratpyramide* stellt sich das Kreuz nach den Höhenlinien der Dreiecke oder rechtwinklig auf die einzelne Seite, welche der Randkante entspricht. Die Drehwinkel auf den Scheitelkanten sind gleich.

2. Auf allen vorkommenden prismatischen Flächen hat das Kreuz die Lage der Prismenaxe oder der Hauptaxe.

3. Auf den basischen Flächen erscheint das Kreuz normal und beim Drehen des Krystalls unverändert. Beobachtet:

Apophyllit für 1. 2. 3.
Arseniksaures Kali für 1. 2.
Chalkolith. 3.
Chlorsaures Silberoxyd. 3.
Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk. 2. 3.
Humboldtilith. 3.
Mejonit. 2.
Mellit. 1.
Nickelvitriol. 1. 3.
Phosphorsaures Ammoniak. 3.
Rutil. 2.
Vesuvian (und Kolophonit). 1. 2.
Zirkon. 2.

2) *Hexagonales System.*

1. Auf den Flächen der Hexagonpyramide stellt sich ıs Kreuz nach den Höhenlinien der Dreiecke oder rechtinklig auf die einzelne Seite, welche der Randkante ıtspricht. Die Drehwinkel auf den Scheitelkanten sind eich.

2. Auf den Flächen des Rhomboeders stellt sich das reuz nach den Diagonalen.

3. Auf den Flächen des Skalenoeders stellt sich das reuz nach den Höhenlinien der Flächen seiner holoedrihen dihexagonalen Pyramide oder rechtwinklig auf die ›iten seines horizontalen 12seitigen Querschnitts.

4. Auf allen vorkommenden Prismenflächen steht das reuz normal in der Richtung der Prismen- oder auptaxe.

5. Auf der basischen Fläche erscheint das Kreuz noral und beim Drehen des Krystalls unverändert. Beoıchtet:

Ammonium-Eisencyanür-Chlorammonium. 2. 5.

Apatit. 1. 4. 5.	Brucit. 5.
Biotit. 5.	Calcit. 2. 3. 4.
Chabasit. 2.	Korund. 2. 5.
Chalkophyllit. 5.	Natronsalpeter. 2.
Clintonit. 5.	Pennin 5.
Disterrit. 5.	Pyrosmalith. 5.
Dolomit. 2.	Quarz. 1. 4.
Hydrargillit. 5.	Smaragd. 4. 5.
Kämmererit. 5.	Xanthophyllit. 5.

Systeme von zwei optischen Axen.

In diesen Systemen kommen keine Flächen vor, auf elchen das normal erscheinende Kreuz sich beim Drehen ›s Krystalls nicht verändert.

3) *Rhombisches System.*

1. Auf den Flächen der Rhombenpyramide steht das reuz mit dreierlei Winkeln auf den dreierlei Seiten, ›lche den Kanten entsprechen, wie es in den Verhältssen eines ungleichseitigen Dreieckes liegt.

2. Auf den Prismenflächen wie auf der makro- und brachydiagonalen Fläche steht das Kreuz in der Richtung der Hauptaxe, ebenso auf den Domen in der Richtung der Domenkante.

3. Auf der basischen Fläche, wenn sie als Rhombus erscheint, steht das Kreuz nach den Diagonalen und entsprechend in der Richtung der Seiten, wenn sie als Rectangulum erscheint.

(Beim Drehen des Krystalls wird das Kreuz gebleicht oder mit Farben verändert.)

Aepfelsaures Ammoniak. 2.
Ameisensaurer Strontian. 2.
Ammoniakbrechweinstein. 1.
Anhydrit. 2. 3.
Aragonit. 2. 3.
Asparagin. 2.
Baryt. 2. 3.
Bittersalz. 1. 2. 3.
Chlorbaryum 3.
Chrysoberyll. 2.
Chrysolith. 2.
Citronsäure. 2. 3.
Citronsaures Natron. 2.
Cölestin. 2. 3.
Nitroprussidnatrium 2.
Prehnit. 2.
Salpeters. Silberoxyd. 3.
Schwefel. 1. 2.
Schwefels. Ammoniak. 2.
Topas 1. 2. 3.
Datolith. 2.
Desmin. 2.
Doppelt schwefelsaures Kali. 1. 2.
Einfach chroms. Kali. 2.
„ klees. Ammoniak. 2.
„ schwefels. Kali. 1. 2. 3
Harmotom. 2.
Kaliumeisencyanid. 2.
Kalium-Wismuth-Chlorid. 3.
Muskowit 3.
Natrolith. 2.
Nickelvitriol rhomb. 1. 2.
Traubensaures Natron-Ammoniak. 2.
Unterschwefelsaures Natron. 1. 2.
Weinsaures Kali-Natron. 2. 3.
Zinkvitriol. 1. 2.

Bei den nachstehenden bleibt es zweifelhaft, ob die Krystallisation rhombisch ist, oder den folgenden Systemen angehört, da nur *eine* Fläche, die Spaltungsfläche bekannt ist. Sie verhalten sich optisch zweiaxig, indem sie das auf der Spaltungsfläche erscheinende Kreuz beim Drehen des Krystalls verändern. Antigorit, Astrophyllit, Bastit, Corundophyllt, Emerylit, Euphyllit, Margarodit, Phlogopit, Pyrophyllit, Talk.

4) Klinorhombisches System.

1. Auf den Seitenflächen des Hendyoeders erscheint s Kreuz gegen die Hauptaxe *gedreht*, ebenso auf den ichen eines Klinodoma's gegen die Domenkante. Die ehwinkel sind auf den zusammengehörenden Flächen ich und die Kreuze dem diagonalen Hauptschnitt von ks und rechts mit gleichem Winkel zu- oder abgeneigt, chselnd auf der Vorder- und Rückseite des Krystalls.

2. Auf der orthodiagonalen Fläche erscheint das Kreuz der Richtung der Hauptaxe *normal.*

3. Auf der klinodiagonalen Fläche erscheint das Kreuz gen die Hauptaxe *gedreht.*

4. Auf der Endfläche des Hendyoeders stellt sich das euz nach den Diagonalen.

(Auf allen Flächen, welche auf den klinodiagonalen uptschnitt rechtwinklig stehen, zeigt sich das Kreuz rmal, wenn dieser Hauptschnitt die Richtung der Turlinaxe hat.)

neisens. Kupferoxyd. 1.
nphibol. 1.
seniks. Natron. 1. 3.
eizucker. 1. 4.
lors. Baryt. 1.
lors. Kali. 4.
opsid. 1. 2. 3.
ppelt kohlens. Kali. 1.
stazit. 4.
pidolith (u. Klinochlor). 4.
lpeters. Quecksilberoxydul. 3.
hwefels. Eisenoxydul-Ammoniak 1.
" Kupferoxyd-Ammon. 1.
" Manganoxydul-Ammon. 1.
" Nickeloxyd-Ammon. 1.

Eisenvitriol. 1. 4.
Essigs. Natron. 1. 2. 3.
Euklas. 3.
Glaubersalz. 2.
Gyps. 1. 3.
Natriumeisencyanür. 1. 3.
Orthoklas. 1. 3. 4.
Oxals. Eisenoxydkali 1.
Schwefels. Kobaltoxyd-Kali. 1.
" Kupferoxyd-Kali. 1. 4,
" Nickeloxyd-Kali. 1. 4.
" Talkerde-Kali. 1. 4.
Stilbit. 3.
Taurin. 1.
Tinkal. 2. 3.

Schwefels. Talkerde-Ammon. 1. 3.	Unterschwefligs. Natron. 1.
„ Zinkoxyd-Ammon. 1.	Weinsäure. 1. 3.
„ Eisenoxydul-Kali. 1. 4.	Weins. Ammoniak 2. 4.
	Zimmtsäure. 3.
	Zucker. 1. 2. 3. 4.

5) *Klinorhomboidisches System.*

Das Kreuz erscheint auf jeder Fläche mit einem besonderen Winkel gedreht, wenn irgend eine ihrer Seiten oder entsprechenden Kanten vertikal oder horizontal auf dem Träger eingestellt wird.

Albit.	Salpetersaures Wismuthoxyd.
Disthen.	Traubensäure.
Doppelt chroms. Kali.	Unterschwefligsaurer Kalk.
Kupfervitriol.	

Ein gestörter Krystallbau muss Störungen in den stauroskopischen Erscheinungen hervorbringen, welche übrigens in gewissen Fällen auch anzeigen, dass eine optische Axe auf der beobachteten Fläche steht. Man überzeugt sich davon durch das hervortretende Polarisationsbild, wenn man dieses nach üblicher Weise mit dem Turmalin aufsucht.

Pleochroismus.

Die Erscheinungen des Pleochroismus oder Polychroismus sind vorzüglich durch die schönen Arbeiten von Haidinger und mit Hilfe seiner dichroskopischen Lupe näher bestimmt worden. Sie bestehen bekanntlich darin, dass in doppeltbrechenden Krystallen eine entgegengesetzte oder rechtwinklige Polarisation des ordentlichen und des ausserordentlichen Strahles stattfindet und dabei, wenn solche Krystalle farbig sind, eine Zerlegung der Farbe erfolgt, so dass die Schwingungen des einen Strahls eine mehr oder weniger verschiedene Farbe geben von der, welche die Schwingungen des andern Strahls hervorbringen. Man kann sich die verschiedenschwingenden und verschiedenfarbigen Strahlen wie die linirten Quadrate 1 und 2 Fig. 26 vorstellen, sie schwingen überall im Krystall

eben einander und geben dadurch für das gewöhnliche urchsehen eine aus ihnen componirte Farbe. Die Componenten aber lernt man kennen, wenn ein solcher Krystall it einer andern Quelle polarisirten Lichtes in Berührung nd Wirkung kommt, z. B. mit einer Turmalinplatte, deren chwingungen nach der Axe gehen. Geht das Licht durch ne solche Platte und den pleochroischen Krystall und egt die Turmalinaxe horizontal wie h Fig. 26, so wird e Farbe eines wie 2 schwingenden Strahles wegen der chtwinkligen Kreuzung der Schwingungen (h u. 2) gescht und ist nur die des Strahles 1 sichtbar, hat aber er Turmalin die Axe vertikal wie in v, so wird die Farbe n 1 gelöscht und kommt die des gleichschwingenden trahles 2 zur Erscheinung. Es ist dabei gleichgültig, ob an den Krystall als Polariseur oder als Analyseur gebraucht, d. h. ob man mit dem Turmalin beobachtet oder n Turmalin mit ihm*).

In der dichroskopischen Lupe, deren beide Felder n ordentlichen und ausserordentlichen Strahl zeigen, elche entgegengesetzt polarisirt sind, stellt eben deshalb, wenn die Felder senkrecht über einander oder horizontal neben einander stehen, das eine Feld einen Turmalin mit horizontaler Axe und das andere einen solchen mit vertikaler Axe vor und man sieht also die Farben der Strahlen 1 u. 2 getrennt neben einander, vorausgesetzt dass die Lupe oder der Krystall nicht so gegen einander gedreht werden, dass die Schwingungen sich verhalten wie Fig. 27 die von h, 3 u. 4 oder von v, 3 u. 4, welche sich unter 45° kreuzen; denn dann werden die Felder des Dichroskops gleichfarbig, die Scheidung der Farbe-Componenten hört auf, da für solche Schwingungen keine vollständige Polarisation besteht und es erscheint die Farbe, welche

*) In dieser Weise hat schon Brewster den Pleochroismus untersucht. Man nennt auch Krystalle pleochroisch, welche durch *verschiedene* Flächen verschiedene Farben zeigen. Die Farbecomponenten auf *einer* Fläche, sesp. Flächenpaar, können aber ohne eine zweite Quelle polarisirten Lichtes nicht gefunden werden, denn eine solche Fläche zeigt ausserdem, in den meisten Fällen wenigstens, nur *eine* Farbe.

man unmittelbar an solchen Krystallen beim Durchsehen beobachtet.

Da das normal erscheinende Kreuz im Stauroskop die besprochenen rechtwinkligen Schwingungsrichtungen angiebt, so ersieht man, dass das Maximum des Farben-Unterschiedes bei pleochromischen Krystallen nur in diesen Kreuzlagen vorkommen kann*). Haidinger, Schabus u. a. haben meines Wissens gewöhnlich den Pleochroismus nach drei rechtwinkligen Richtungen, wovon eine die Hauptaxe des Krystalls, angegeben. Man kann dabei nur dann das Maximum des Farben-Unterschieds beobachten, wenn die Kreuzlagen auch in diese Richtungen fallen, wenn sie aber gegen dieselben gedreht sind, erhält man das Maximum nicht. Solches kommt, wie aus der vorhergehenden Abhandlung erhellt, besonders im klinorhombischen, immer aber im klinorhomboidischen System vor. Das Stauroskop completirt also das Dichroskop, wenn man nämlich das erwähnte Maximum der Farbendifferenz kennen lernen will. Ein auffallendes Beispiel bietet der *Disthen*, an welchem für die vollkommenste Spaltungsfläche die Kreuzlage einen Winkel von 30° mit der gewöhnlich angenommenen Hauptaxe macht. Beobachtet man mit der dichroskopischen Lupe eine solche Fläche (von etwas intensiv blauen Krystallen) und stellt man die Lupe so, dass die Felder über einander vertikal stehen, O oben, so zeigt der Krystall, ebenfalls nach der Hauptaxe vertikal gestellt, im O Feld eine lichte blaue, im E Feld eine dunklere blaue Farbe. Das Maximum des Unterschiedes findet man aber erst beim Drehen des Krystalls aus dieser Richtung um 30°, wie es das Stauroskop (je nach dem Vorne oder Hinten der Fläche links oder rechts) angiebt. Der Farbenunterschied bei der letzteren Stellung gegen die erste verhält sich also wie 45 : 15 oder wie 3 : 1, denn die Richtung, wo die Felder gleichfarbig werden, liegt nur 15° von der entfernt, unter welcher man den Krystall beobachtet, wenn seine Hauptaxe vertikal steht, wie Fig.

*) Da es sich vollkommen so verhält, so wird umgekehrt damit auch die erst gesetzte Bedeutung des Kreuzes bestätigt.

28 zeigt, wo aa diese Axe, bb die Kreuzlage mit dem Maximum der Farbendifferenz, und cc die Richtung, wo die Felder des Dichroskop O und E gleichfarbig werden. coa = 15°, aob = 30°. Man erhält also in der Richtung der Hauptaxe nur $^1/_3$ des Farbenunterschiedes.

Wenn man am *ameisensauern Kupferoxyd* die Flächen des Prismas von 91° nach der Seitenkante vertikal stellt, so giebt das Stauroskop die Kreuzlage nach einer Seite mit dem Winkel von 16°, nach der andern mit dem von 74° gedreht an. Die Farbendifferenz, welche man bei vertikaler Prismenaxe erhält gegen die Richtung, wo das Maximum stattfindet, verhält sich also wie 29 : 45 oder nahezu wie 1 : $1^1/_2$ oder man beobachtet nur $^2/_3$ derselben. Im Maximum ist O schön blau, E sehr blass blaulichgrün.

Am *schwefelsauern Kobaltoxyd-Ammoniak* ist der Drehwinkel gegen die Axe des gewöhnlichen Prismas nur 5° bis 6°, also das Maximum der Farbendifferenz nach der Richtung dieser Hauptaxe beinahe erreicht.

Man bemerkt bei pleochroischen Krystallen im Stauroskop, reiner und bestimmter im Complementär-Stauroskop, sehr oft die Farben-Unterschiede von O und E zwischen den Ringen des Calcitbildes, noch öfter aber ein Heller- und Dunklerwerden dieser Räume, welche ich das *Ringfeld* nennen will, wenn das Kreuz in der einen Stellung oder in darauf rechtwinkligen sich zeigt. Man kann damit bestimmen, in welcher Stellung ein Krystall die Schwingungsrichtung des vom Spiegel polarisirten Lichtes hat oder die darauf rechtwinklige, wie sie einem Turmalin mit vertikaler Hauptaxe eigen. Das *lichtere Ringfeld* entspricht so zu sagen der Spiegelschwingung oder der horizontalen h, das *dunklere* der eines *vertikalen Turmalins.* Stellt man ein Spaltungsprisma des bläulichen *Baryts* vom Stahlberg im Zweibrück'schen so im Stauroskop ein, dass man die basische Fläche (also solche die vollkommenste Spaltungsrichtung genommen) beobachten kann, so zeigt sich das Ringfeld dunkler, wenn die kurze Diagnonale der Basis vertikal oder der Turmalinaxe parallel steht, dagegen heller, wenn die lange Diagonale diese Stellung hat. Gebraucht

man den Krystall als Analyseur und sieht man damit durch eine Calcitplatte mit den bas. Flächen gegen den Spiegel, so erscheint das Bild mit dem dunklen Kreuz, wenn die kurze Diagonale aufrecht und die lange horizontal und umgekehrt das Bild mit dem hellen Kreuz. Im ersten Fall ist also die Schwingung v, im letztern h (Fig. 26).

Stellt man die orthodiagonale Fläche des *Diopsids* nach der Hauptaxe vertikal ein, so zeigt sich das hellere Ringfeld, beim Drehen um 90° das dunklere. Als Analyseur zeigt der Krystall entsprechend am Calcit das Kreuz weiss in der ersten und dunkel in der letztern Stellung.

Untersucht man am Diopsid die klinodiagonale Fläche, so ist, wenn die Hauptaxe vertikal eingestellt wird, die Drehung 40°, um das Kreuz normal zu sehen. Für diese Richtung des Krystalls ist das Ringfeld heller als für die mit der complirenden Drehung von 50°, wo es dunkler erscheint. In der erstern Richtung sind also die Schwingungen h, in der letztern sind sie v.

Am *Pistazit* ist auf der Endfläche, wenn die Klinodiagonale derselben vertikal eingestellt wird, das Ringfeld dunkler (v), wenn die Orthodiagonale so gestellt wird ist es heller (h).

Am *braunen Bergkrystall*, wo die Schwingungen rechtwinklig gegen die Krystallhauptaxe gehn, ist das Ringfeld auch dunkler, wenn diese Axe horizontal, als wenn sie vertikal eingestellt wird,

Beim *Cordierit* habe ich das Verhalten zum Theil schon früher angegeben, mit Rücksicht auf die Helligkeit des Ringfelds aber noch besonders untersucht. An einem geschliffenen Würfel Fig. 29 war

a die tief blaue Fläche,
b die blass bläuliche,
c die gelbliche.

1) Wenn die Kante $\frac{b}{c}$ vertikal eingestellt wurde, so zeigte b das verdunkelte Ringfeld blau und das Kreuz schwarz. Als Analyseur in dieser Stellung gebraucht zeigt sich das Kreuz der Calcitplatte dunkel bläulich. Die Schwingungen sind also v.

2) Wenn die Kante $\frac{b}{c}$ vertikal eingestellt wurde, zeigte c das verdunkelte Ringfeld aber das Kreuz weiss. Als Analyseur in dieser Stellung gebraucht zeigte sich dagegen am Calcit das Kreuz schwarz, also dem verdunkelten Ringfeld oder der Schwingung v entsprechend.

3) Wenn die Kante $\frac{a}{c}$ vertikal eingestellt wurde, zeigte die Fläche a das hellere blaue Feld mit schwarzem Kreuz. Als Analyseur in dieser Stellung zeigte der Krystall am Calcit das dem hellern Ringfeld entsprechende Bild für das weisse Kreuz.

Auf der basischen Fläche des röthlichen *Topas* aus Brasilien zeigte das Ringfeld im Stauroskop je nach der Stellung des Krystalls die rothe oder gelbe Farbe, wie sie die dichroskopische Lupe angiebt. Ein merklicher Unterschied in der Helligkeit ist nicht zu bemerken. Indem ich diesen Topas als Analyseur gebrauchte und eine Calcitplatte (mit den bas. Fl.) untersuchte, zeigte sich, dass die Schwingungen mit denen eines vertikalen Turmalins übereinkommen, wenn die *lange* Diagonale der rhombischen Spaltungsfläche vertikal gestellt wird, für welche Stellung das Ringfeld im Stauroskop *gelb* gefärbt ist. Dabei ist von Interesse den Antheil zu beobachten, welchen die Calcitplatte an der Farbentheilung nimmt*). Wird der Topas nach der kurzen Diagonale der Basis vertikal als Analyseur gebraucht und ein Turmalin mit horizontaler Axe, der also h schwingt (Fig. 26), untersucht, so erscheint die *rothe* Farbe.

Wird für diese Stellung die Calcitplatte eingeschaltet, so zeigt sich bei nahe gebrachtem Auge gegen einen weissen beleuchteten Schirm gesehen, das sonst dem weissen Kreuz entsprechende Bild, das Kreuz ist aber *rosenroth, das Ringfeld gelb.*

*) Das nähere Studium des Pleochroismus dürfte vorzüglich geeignet sein über die gegenseitigen Wirkungen der Schwingungen polarisirter Strahlen auch da Aufschluss zu geben, wo sich bei weissem Licht oft keine Kennzeichen dafür darbieten, denn sie sind gewiss derselben Art.

Im Stauroskop zeigt sich, wenn der Topas nach der kurzen Diagonale vertikal eingestellt wird, das Ringfeld *röthlich.*

Wenn unter denselben Verhältnissen (nicht im Stauroskop) die lange Diagonale der Basis des Topas vertikal steht, der Turmalin horizontal, so zeigt sich ohne Einschaltung die gelbe Farbe, mit eingeschaltetem Calcit das sonst dem schwarzen Kreuz entsprechende Bild, aber das Kreuz ist *gelb*, das Ringfeld *roth.*

Im Stauroskop ist, wie oben gesagt, wenn die lange Diagonale vertikal eingestellt wird, das Ringfeld gelb.

Im *Complementär - Stauroskop* zeigt der Topas am Bilde, welches sonst für das weisse Kreuz bekannt ist, keine verschiedene Farbe von Ringfeld und Kreuz, sondern beide je nach der Stellung des Krystalls entweder roth oder gelb. Erst beim Drehen um 45° zeigt sich auf dem Bilde die gelbe Farbe für das Kreuz, die rothe für das Ringfeld. Dieses geschieht übrigens nur für Krystalle von gegen 4‴ Dicke, bei etwa 2‴ Dicke zeigen sich nicht die *dichroskopischen* Complementärfarben, sondern die gewöhnlichen für weisses Licht.

XXXIV.
Notizen.

1) *Analyse eines Meteorsteins aus der Wüste Atacama.*

Derselbe fiel 100 Leguas von der Küste Bolivias nördlich vom Hafen Cobiza, war sehr hart und zäh, von 7,89 spec. Gew. und hatte in Höhlungen auf der Oberfläche bräunlich weisse Kryställchen, die Kieselerde, Kalk Eisenoxyd und Phosphorsäure enthielten. Nach Fr. Field (*Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. IX. No. XXXIV p.* 143) bestand der Meteorstein in 100 Th. aus

Eisen	87,80
Nickel	11,88
Phosphor	0,30
	99,98

In verdünnter Salzsäure war der Stein völlig löslich, Spuren von Schwefel waren nicht zu entdecken, dagegen solche von Kobalt.

---

2) *Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxydul und Eisenoxyd.*

Gegen die Ansicht, velche Dr. G. Jenzsch über die Entstehung des *Ferum phosphoric. oxydulatum* (*Pharmac. boruss. ed VI*) aufgestellt hatte (s. Journ. LXVII, 211) bemerkte Wittstein, dass der hohe Eisenoxydgehalt durch beigemengtes $\overline{\overline{Fe}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ erklärbar sei. Dagegen erwiedert Dr. Jenzsch, (Pogg. Anm. XCVIII, p. 629) er habe sich zuvor unter dem Mikroskop von der Reinheit der von ihm untersuchten Verbindung überzeugt.

Aus der Analyse des Vivianits von *Kertsch*, welche H. Struve mittheilt (s. dies. Journ. LXVII, 306, nicht wie durch einen Druckfehler bemerkt ist LXXVII, 306) entnimmt der Vrf. den Schluss, dass sich in der der Kobaltblüthe analogen Eisenverbindung $(\dot{F}e_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+8\dot{H}$ $^4/_5$ des $\dot{F}$ unter den früher angegebenen Bedingungen höher oxydirt habe, und man könne daher für alle analog entstandenen phosphorsauren Eisenoxyduloxyd-Verbindungen die allgemeine Formel schreiben

$$x(\dot{F}e_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+8\dot{H})+y(\overline{\overline{Fe}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2+(16-3)\dot{H})$$

Darin sind x und y variable Grössen mit dem Grenzwerth $\dot{F}e_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+8\dot{H}$ und $\overline{\overline{Fe}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_2+(16-3)\dot{H}$ vorausgesetzt natürlich, dass die fragliche Substanz kein Gemenge sei.

---

3) *Ueber die Wirkung des eingeathmeten Terpenthinöldampfes*

giebt Letellier (*Compt. rend. t. XLII* 1856 (*No.* 5) *p.* 243) folgende Notiz. Als er in eine 8 Kubikmeter enthaltende Cisterne mit einem Gefässe hinabstieg, welches ungefähr 250 Grm. Terpenthinöl, 500 Grm. Theer und Pech enthielt und welches über 3 oder 4 glühenden Kohlen warm gehalten wurde, um das Gemisch in diesem Zustande mit

dem Pinsel auftragen zu können, war derselbe genöthigt, als er noch nicht 8 Meter der Oberfläche bestrichen hatte, wieder in die Höhe zu steigen. Er empfand Schwindel, jedoch ohne Schmerzen oder Eingenommenheit des Kopfes, ohne die Gegenstände sich drehen zu sehen, ohne Neigung zur Ohnmacht und ohne die geringsten Schmerzen in den Beinen zu fühlen. Er glaubte nach rechts oder links fallen zu müssen. Dabei bemerkte Letellier keinen Nebel vor den Augen, auch die übrigen Sinne waren nicht angegriffen, nur schien ihm das Sprechen etwas schwerer zu werden. Puls und Respiration waren normal, es war keine Störung in der Geistesthätigkeit und im Magen oder den Eingeweiden eingetreten. Er empfand ein leichtes Transspiriren und ein wenig Kriebeln im Rücken der Hände. Der Urin war vollkommen geruchlos. Eben so wenig bemerkte der Verf. den Veilchengeruch bei 2 an einem heftigen Harnblasencatarrh leidenden Kranken, welche mit Terpenthinöl behandelt worden waren. Der ganze Zustand verlor sich nach und nach im Verlauf einer Stunde an frischer Luft.

Am Abende wiederholte der Verf. denselben Versuch und es stellten sich, nachdem im Ofen kaum einige Minuten lang die Kohlen geglüht hatten, nach einer halben Stunde dieselben Erscheinungen ein. Am darauf folgenden Tage wurde der Versuch *ohne Feuer* wiederholt und auch dann stellte sich nach Verlauf einer halben Stunde derselbe Zustand ein.

Der Verf. schliesst aus dieser Beobachtung, dass die eingeathmeten Dämpfe von Terpenthinöl, ähnlich denen des Alkohols, zuerst auf das Gehirn wirken. Es muss daher vorsichtig mit dieser Substanz umgegangen werden.

---

4) *Ueber die Fällung des Antimonchlorürs durch Wasser* giebt E. Baudrimont (*Compt. rend. t. XLII*, 1856 (*No.* 18) *p.* 863) folgende Notiz. Bekanntlich zerfliesst das Antimonchlorür an feuchter Luft ohne sich dabei zu zersetzen. Fügt man solchem zerflossenem Salz eine gewisse Menge Wasser zu, so erhält man einen reichlichen weissen Nieder-

schlag, das sogenannte Algarothpulver. Das Wasser hat das Antimonchlorür in ein wasserhaltiges Oxychlorür und in Salzsäure zersetzt, welche letztere in der Flüssigkeit bleibt. Es war bisher aber noch nicht bekannt, dass man diesen Niederschlag in derselben Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Salzsäure wieder lösen und ihn durch abermaligen Zusatz von Wasser wieder hervorbringen kann. Es kann dieser Versuch wohl 20mal wiederholt werden, nur muss allmählich immer mehr Wasser angewandt werden.

Eine Erklärung dieser auffallenden Reaction möchte folgende sein.

Das Antimonoxyd ist einer der Körper, welcher an der äussersten Gränze zwischen Basen und Säuren stehen und den Uebergang von den einen zu den andern bilden, so dass es leicht die Rolle einer Säure oder einer Base spielen kann. In Beziehung zu Salzsäure ist es basisch, gegen Wasser dagegen spielt es die Rolle einer Säure; je nachdem der eine oder der andere Körper vorherrscht, nimmt das Sb_2O_3 diese oder jene Eigenschaft an. Ueberwiegt die Säure, so ist das Sb_2O_3 basisch; fügt man der ursprünglichen Masse Wasser zu, so nimmt es sauren Charakter an und setzt man nun eine neue Portion Salzsäure zu, so wird es wieder Base u. s. f. Ein Gemenge von 100 Thl. Wasser und 15 Thl. Salzsäure mit 16 Aeq. Wasser erhält das Antimonchlorür in einer Lösung, welche die Gränze der Fällbarkeit bezeichnet, ein Tropfen Wasser mehr macht sie milchicht, ein Tropfen Salzsäure giebt ihr die Durchsichtigkeit wieder.

---

5) *Ueber den weichen Schwefel*

hat Ern. Baudrimont (*Compt. rend. t. XLII*, 1856 (*No.* 17) *p.* 808) folgende neue Beobachtungen gemacht.

Bringt man frisch bereiteten weichen Schwefel in einer zugeschmolzenen Röhre mit Terpenthinöl zusammen, so bemerkt man nach 5—6 Tagen, dass die Schwefelstückchen opak geworden sind und sich mit einer sehr grossen Zahl von kleinen durchsichtigen und glänzenden Krystallen überzogen haben, welche auch die Wände der Röhre überziehen. Nach einigen Monaten haben sie eine beträchtliche

Grösse erreicht und vergrössern sich in der Folge nicht mehr. Sie sind Modificationen des symmetrischen Octaëders, in welchem der Schwefel allemal bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt.

Diese Krystallisations-Erscheinung fand an der Oberfläche, nicht in der Masse des Schwefels statt; es war nicht möglich, sie der direkten Umbildung des weichen Schwefels in den octaëdrischen beizumessen. Die Erscheinung könnte auch in der grösseren Löslichkeit des weichen Schwefels in Terpenthinöl seinen Grund haben und in einer Umwandlung des weichen Schwefels in gewöhnlichen in der Flüssigkeit selbst, wodurch eine Ausscheidung eines Theils des gelösten Schwefels stattfindet.

Der Versuch bestätigte diese Annahme. Es wurde nämlich gefunden, dass eine gleiche Quantität Terpenthinöl, welche in 24 Stunden bei 15° 100 Thl. gewöhnlichen Schwefel löst, von weichem Schwefel 162 Thl. auflöst. Nicht ganz so gestalten sich die Verhältnisse bei höherer Temperatur. Bei 100° während einer Stunde zeigte sich das Verhältniss der beiden gelösten Schwefel wie 100 : 120, was wahrscheinlich daher kam, dass sich der weiche Schwefel bei 100° in gewöhnlichen umwandelt. Schliesslich bemerke ich, dass der weiche Schwefel verschiedene Löslichkeitsgrade zu besitzen schien, je nachdem er verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesen und mehr oder weniger frisch bereitet war,

---

6) *Anwendung gebrannten Gypses zur Verbesserung der Weine.*

Bekanntlich setzten die Alten, um ihren Wein milder und haltbarer zu machen, gebrannten Gyps dazu und auch heute verfährt man in Griechenland noch so. Prof. Hessel (Anm. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 334) hat in dieser Beziehung einige Versuche mit trüben Weinen und andern Flüssigkeiten gemacht und fand, dass der Gyps bald die Klärung herbeiführt und den Wohlgeschmack der Weine nicht beeinträchtigt, dass der Gyps darin, wenn er nicht in zu grosser Menge angewendet wird, erhärtet und der Wein sich klar abgiessen lässt und dass saure Weine auch

einen Theil ihrer Säure (Essigsäure) zu verlieren scheinen. Directe Versuche lehrten, dass Gyps in starkem Essig nicht nur Wasser, sondern auch Essigsäure bindet. In Weingeist benetzt sich der Gyps sehr schnell, erhärtet aber nicht, entzieht jedoch einen Theil Wasser und macht den Weingeist concentrirter. Eben so wird wässerige Zuckerlösung durch Gyps concentrirter.

Obergähriges trübes Bier wird durch Gyps klar und heller, aber unangenehm bitter; untergähriges, in voller Gährung begriffenes wird in seiner Gährung nicht gestört, eben so wenig das in Nachgährung begriffene.

7) *Zwei neue Entstehungsweisen des Harnstoffs.*

Das chemische Verhalten des Harnstoffs ist bekanntlich das eines Amids und seine Verbindungen führen zu der Formel des Bicarbamids d. h. eines doppelten Atoms Carbamid. Durch einige Versuche ist indess J. Natanson (Anm. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 287) zu dem Resultat gelangt, dass Carbamid und Harnstoff identisch sind.

Wenn man nämlich den kohlensauren Aether in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak bei einer Temperatur behandelt, welche den Siedepunkt des Urethans, 180°, erreicht, so bildet sich nur ein wenig Urethan als Sublimat im leeren Theil der Röhre und die wässerige Lösung enthält Harnstoff, welcher, zur Trockne gebracht, leicht durch Aether vom beigemengten Urethan zu befreien ist und alle Eigenschaften des Harnstoffs besitzt; eine Analyse der oxalsauren Verbindung bekräftigt dies.

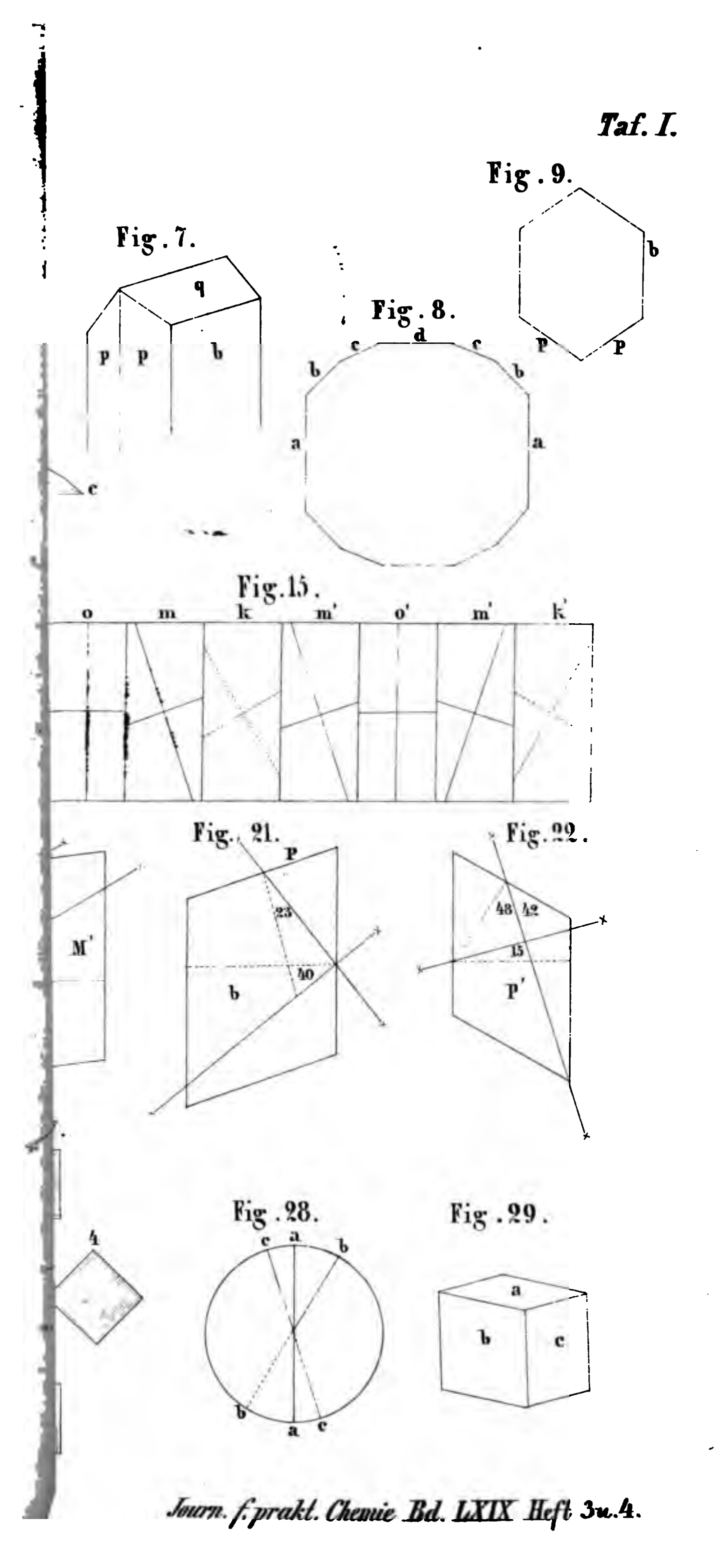
Bei der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds (Phosgens) auf Ammoniak erhielt bekanntlich Regnault eine weisse Salzmasse, in welcher er Salmiak und Carbamid erkannte. Da dieses Gemenge mit Salpetersäure keinen Niederschlag gab, so glaubte er auf die Abwesenheit des Harnstoffs schliessen zu müssen. Indessen ist dennoch nach dem Verf. in dieser Masse Harnstoff enthalten und zwar um so leichter erkennbar, je trockner die beiden aufeinander wirkenden Gase zusammengebracht werden; denn dann bildet sich verhältnissmässig weniger Salmiak und mehr Harnstoff. Kocht man das Product der Einwirkung mit abso-

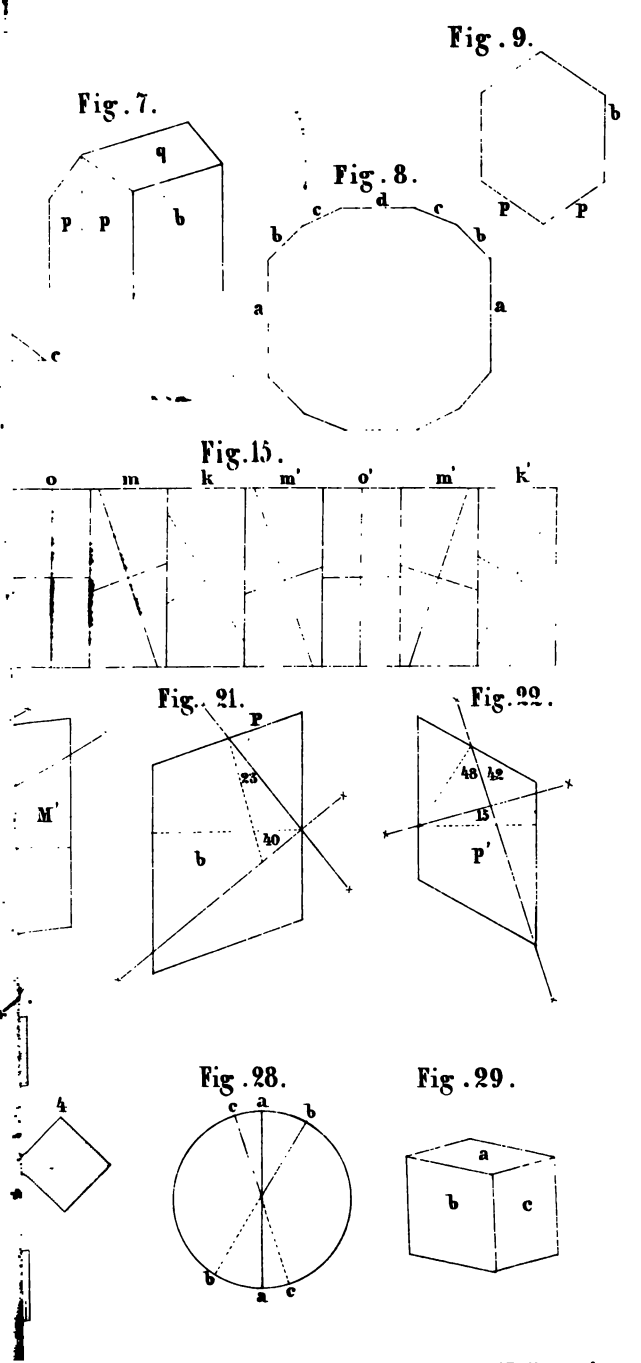
lutem Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung, löst den Rückstand in wenig Wasser und setzt Salpetersäure hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit salpetersaurer Harnstoff aus. Die ganze Menge des Harnstoffs erhält man aber, wenn die weisse Salzmasse mit überschüssigem Barytwasser unter der Luftzuge zur Trockne gebracht und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Man dampft den alkoholischen Auszug zur Trockne, löst in Wasser, entfernt durch kohlensaures Ammoniak den überschüssigen Baryt und fällt dann erst mittelst Salpetersäure den Harnstoff aus.

8) *Ueber die Conservirung des Runkelrübensaftes durch Kalk* wird von Dumas im Namen Maumené's (*Compt. rend. t. XVII*, 1856 (*No.* 14) *p.* 645) Folgendes mitgetheilt.

Der so leicht in Gährung übergehende frische Saft der Runkelrüben conservirt sich sehr gut durch Kalk, wie dies Versuche im Grossen gezeigt haben, bei welchen Saft sich während $2^1/_2$ Monaten unverändert hielt. Ausserdem wird dadurch schon in der Kälte eine Abklärung des Saftes bewirkt, welche leicht selbst bei grosser Menge durch Kohlensäure beendigt werden kann und ein Abdampfen an freier Luft gut möglich macht. Es tritt dabei keine Färbung ein und man kann die Anwendung von Knochenkohle umgehen, wenn die Rüben nicht alt gewesen sind. Es wurde bei Hrn. Bonzel in Haubourdin ein in den letzten Tagen des Januars ausgepresster Rübensaft nach 8tägiger Conservation durch Kohlensäure geklärt, wobei sich im Allgemeinen Folgendes ergab:

Die Ausbeute war so gross, als ob man die Rüben sofort bearbeitet hätte, die Syrupe waren ohne Anwendung von Kohle nicht gefärbt, der Schaum senkte sich bei Anwendung von Kalk und Kohlensäure in 4 Sekunden, während der der Syrupe der Fabrik bei gleicher Grädigkeit (35) sich erst in 90 Sekunden setzte. Die Krystallisation war gut. Durch dieses Verfahren verschwinden die Differenzen in der Ausbeute zwischen Anfang und Ende der Campagne; sie bleibt $1^1/_2$—2 pCt. des Saftes.


Fig. 7.
q
p
p
b
c
Fig. 8.
c
d
c
b
b
a
a
Fig. 9.
b
p
p
Fig. 15.
o
m
k
m'
o'
m'
k'
M'
Fig. 21.
p
23
40
b
Fig. 22.
48
42
15
p'
4
Fig. 28.
c
a
b
b'
a
c
Fig. 29.
a
b
c


Fig. 9.
b
p
p
Fig. 7.
q
p
p
b
c
Fig. 8.
c
d
c
b
b
a
a
Fig. 15.
o
m
k
m'
o'
m'
k'
Fig. 21.
p
23
40
b
M'
Fig. 22.
48
42
15
p'
4
Fig. 28.
c
a
b
b
a
c
Fig. 29.
a
b
c

XXXV.

Einige Versuche über die gegenseitige Zersetzung von Salzen.

Von

J. H. Gladstone.

(Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. IX, p. 144,)

(Im Auszuge.)

Zu den allgemeinen Regeln über die Aeusserung chemischer Verwandtschaftskraft, welche der Verf. in einem früheren Aufsatz (s. dies. Journ. LXVII, p. 5) unter No. 1. und 2. aufgestellt hatte, bringt er noch eine Reihe Belege bei und sucht zugleich die scheinbaren Ausnahmen als mit dem Gesetz übereinstimmend zu erklären.

1. Die Lösungen der *Chromoxydsalze* haben im durchfallenden Licht, wenn sie schwach sind oder in dünner Schicht besehen werden, eine grüne Farbe, umgekehrt eine rothe, und wenn die rothe Lösung verdünnt wird, geht sie in die grüne über durch eine Art von brauner Schattirung. Diese Erscheinung hängt aber wesentlich von den Säuren ab, mit denen das Oxyd verbunden ist. Denn wenn man zu einer rothen Lösung des essigsauren Salzes einige Tropfen Schwefelsäure setzt, so geht sie durch Braun in Grün über und wenn man zu einer grünen schwefelsauren Lösung etwas Eisessig fügt, so erscheint sie roth. Beobachtet man das durch eine Chromsalzlösung fallende Lichtbild mit einem Prisma, so sieht man ein rothes und ein mit Blau gesäumtes grünes Bild, deren relative Farbenintensitäten von der Menge des Salzes und der Art der Säure abhängen; denn das rothe Bild wird durch Zusatz von Essigsäure intensiver, das grüne durch Wasser, während das Umgekehrte bei Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure eintritt. Beobachtet man eine essigsaure Lösung durch ein keilförmiges Glasgefäss, so sieht die Schicht nahe an der Spitze des Keils grün aus, die

am breiteren Ende roth, während um eine gewisse Linie herum keine von beiden Farben vorwaltet. Diese Linie ist aber verschiebbar, sie rückt durch Zusatz von Schwefelsäure nach dem breiten Ende und durch Zusatz von Essigsäure nach der Spitze hin.

2. Wird eine grüne Lösung von *Eisenvitriol* mit essigsaurem Kali versetzt, so färbt sie sich braun, durch nachherigen Zusatz von Schwefelsäure wieder blasser und durch neuen Zusatz von essigsaurem Kali wieder braun. So kann man die gegenseitige Verdrängung der Schwefelsäure und Essigsäure mehrmals sichtbar machen.

3. Dass zwei zersetzbare Salze, welche lösliche Produkte liefern, sich nicht völlig gerade auf zersetzen, zeigen deutlich Chlorkobalt und Schwefelcyankalium. Das Schwefelcyankobalt ist bekanntlich in concentrirter Lösung blau und erst in verdünnter roth. Versetzt man daher concentrirte Lösungen gleicher Aequivalente Chlorkobalt und Schwefelcyankalium, so wird die Lösung blau, beim Verdünnen roth. Dass in der blauen Lösung nicht alles Kobalt in Schwefelcyanverbindung übergeführt wird, zeigt sich folgendermaassen: wird die blaue Lösung so lange vorsichtig mit Wasser verdünnt, bis sie eben roth geworden, so giebt diese rothe Lösung sowohl mit concentrirter Schwefelcyankaliumlösung als auch mit Chlorkobaltlösung von Neuem blaue Lösungen, die man wieder eben so wie vorher behandeln und dabei dasselbe Resultat sehen kann.

4. Die Zersetzung des zweifach - chromsauren Kalis durch neutrale Salze starker Säuren, über welche jüngst Margueritte (s. dies. Journ. LXIV, 502) und Schweizer (s. dies. Journ. LXV, 173) Mittheilungen machten, hat der Verf. nochmals geprüft. Er fand, dass in Lösungen gleicher Atome von $\dot{K}\dddot{C}r_2$ und $\dot{K}\dddot{S}$ nur eine Schwächung der rothen Farbe eintrat und erst bei vermehrtem Zusatz von $\dot{K}\dddot{S}$ erschien allmählich die gelbe Farbe.

5. Auch die Versuche Reynoso's (s. dies. Journ. LXVI, 465) mit Kupfersalzen zeigten bei quantitativer

Wiederholung, dass wenn 3 Aeq. $\dot{C}u\bar{A}$ und 1 Aeq. $\ddot{\ddot{F}}e\ddot{\ddot{N}}_3$ mit Traubenzucker gekocht wurden, keine Reduction des Kupfersalzes eintrat vor dem Kochen und bei Zusatz von $1^1/_2$ und 2 Aeq. $\ddot{\ddot{F}}e\ddot{\ddot{N}}_3$ erst nach langem Kochen, während ohne das Eisensalz sogleich Reduction sichtbar ist.

6. Aus Bouchardat's Angaben über die Rotation der Kamphersäure (s. dies. Journ. XLVII, 456) schliesst der Verf., dass die Salzsäure das kamphersaure Alkali nicht völlig zerlegt.

7. Die Erscheinung, dass die Lösung von $\dot{B}a\dddot{S}$ in Salpetersäure oder Salzsäure durch Chlorbaryum oder verdünnte Schwefelsäure Fällung erleidet und welche H. Rose durch die geringere Löslichkeit des $\dot{B}a\dddot{S}$ in den genannten zugefügten Substanzen zu erklären sucht, deutet der Verf. so: wenn überschüssiger $\dot{B}a\dddot{S}$ mit einer der Säuren, z. B. mit Salpetersäure behandelt wird, so erleidet der in Lösung gehende Antheil eine theilweise Zersetzung, es findet sich gelöst so viel $\dot{B}a\dddot{S}$, als die freie Säure zu lösen vermag, und so viel $\dot{B}a\ddot{N}$ und freie $\dot{H}\dddot{S}$, als das Gegengewicht gegen die beiden andern Körper erfordert. Daher muss der Zusatz sowohl von Barytsalz als auch von Schwefelsäure das Gleichgewicht stören und ein Niederschlag von neu gebildetem $\dot{B}a\dddot{S}$ entstehen. Gleiches gilt vom $\dot{S}r\dddot{S}$.

8. Den scheinbaren Einwurf, der sich aus H. Rose's Versuchen mit $\dot{C}a\dddot{S}$ ergiebt, widerlegt der Verf. auf folgende Art: Die Lösung von $\dot{C}a\dddot{S}$ in Salzsäure, welche nach Rose durch Schwefelsäure gefällt, durch CaCl-Lösung nicht gefällt wird, sollte nach dem unter 7. Auseinandergesetzten durch CaCl eben so gut Fällung erleiden, vorausgesetzt, dass nicht etwa 1 Atom Salzsäure 1 Atom $\dot{C}a\dddot{S}$ völlig zersetzt oder CaCl selbst ein Lösungsmittel für Gyps ist, was beiderlei nicht der Fall ist. Es blieb also nur den Grund jener Erscheinung in der Concentration der Chlorcalciumlösung zu suchen übrig. In der That, wenn zu der salzsauren Gypslösung eine sehr concentrirte CaCl-Lösung gesetzt wird, scheidet sich sofort Gyps aus.

Alle Reactionen erklären sich also unter der Annahme, dass fast aller Gyps bei der Lösung in Salzsäure in CaCl sich umwandelt.

Uebereinstimmend mit Vogel fand der Verf., dass in Chloriden, namentlich denen von Zink, Kupfer, Eisen und Chrom, Gyps sich leicht auflöst.

9. Die salpetersaure Lösung des $\dot{Pb}\dddot{S}$ wird nicht nur, wie Wackenroder angiebt, durch Schwefelsäure, sondern auch durch $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ gefällt, und die Fällung des $\dot{Pb}$ aus salpetersaurer Lösung ist selbst durch grossen Ueberschuss von Schwefelsäure nie vollständig.

10. Eine gesättigte Lösung von $\dot{Ca}\overline{\overline{C}}$ in verdünnter Salzsäure wird sowohl durch Oxalsäure als durch Chlorcalcium gefällt. Aehnliches geschieht mit einer Lösung von PbCl in Salpetersäure, wenn dazu Salzsäure oder $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ gesetzt wird.

11. Bei der Auflösung des farblosen *phosphorsauren Eisenoxyds* in eben hinreichender Salzsäure zeigt die gelbe Farbe schon, dass ein Theil des Eisens als Eisenchlorid vorhanden sei, aber es muss auch noch viel phosphorsaures Salz gelöst sein, denn durch Zusatz von mehr Salzsäure wird die gelbe Farbe intensiver. Diese Lösung giebt bei Zusatz von Phosphorsäure sogleich einen flockigen Niederschlag, aber nicht bei Zusatz von Eisenchlorid. Das letztere spricht gegen des Verf. aufgestelltes Gesetz und er sucht es durch eine der vielen Verbindungen zu erklären, zu denen die abnorme Sättigungscapacität der Phosphorsäure Anlass giebt.

12. Die Nichtfällbarkeit des *Cyanquecksilbers* durch Kali und salpetersaures Silberoxyd, welche ein viel wiederholter Einwurf gegen das oben genannte Gesetz ist, erklärt der Verf. so: wahrscheinlich entsteht aus 2HgCy $+\dot{K}$ eine in Wasser lösliche Verbindung HgCy $+\dot{Hg}$ und KCy oder auch alle 4 Substanzen neben dem Kalium-Quecksilbercyanür. Ferner: aus 2HgCy und $\dot{Ag}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ entsteht die Wöhler'sche Verbindung $\dot{Ag}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + 2.HgCy + 4\dot{H}$, oder

die Zersetzung ist folgende: $3.HgCy$ und $3\dot{Ag}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = HgCy, \dot{Hg},\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2.AgCy.\dot{Ag}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{Hg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, alles lösliche Salze.

13. Auch die Indifferenz der *Borsäure* gegen $\dot{K}\dddot{S}$ und die angebliche vollkommene Zersetzbarkeit des $\dot{Na}\dddot{B}_2$ durch 1 Aeq. Schwefelsäure hat man oft als Einwand gegen das obige Gesetz gebraucht. Aber beide sind noch nicht ausser allem Zweifel. Dagegen zeigt sich die Einwirkung der Borsäure auf andere Sulphate und auch auf andere Kalisalze. Versetzt man eine Lösung von sogenanntem neutralen schwefelsauren Chinin, welche nicht fluorescirt, mit Borsäure, so wird sie fluorescirend, also entzieht die Borsäure ein Theil Chinin der Schwefelsäure. Setzt man zu einer Lösung von reinem Salpeter oder salpetersaurem Kalk Borsäure und Kupferspähne, so werden beim Erhitzen letztere oxydirt und die Lösung durch Ammoniak blau. Das geschieht nicht mit den Lösungen der Salze oder der Borsäure für sich.

14. Endlich hat der Verf. nochmals die Versuche mit salzsaurer oxalsaurer Kalklösung und essigsaurem Kali wiederholt, welche ein Widerspruch gegen das Gesetz der Veränderung der auf einander reagirenden Verbindungen in regelmässig fortschreitendem Verhältniss zu sein schienen (s. dies. Journ. LXVII, 5. No. 3). Es hat sich herausgestellt, dass mit jedem erneuten Zusatz von essigsaurem Kali zu der Lösung des oxalsauren Kalks in Salzsäure sich ein reichlicherer Niederschlag von $\dot{Ca}\dddot{C}$ bildete und zwar mit einer leidlichen Regelmässigkeit in der Zunahme. Folgendes sind die Zahlen der Versuche:

Es wurden je 400 Vol. der Kalklösung mit verschiedenen Volumtheilen einer essigsauren Kalilösung versetzt und jede Probe zu demselben Volum mit Wasser verdünnt und 24 Stunden stehen gelassen. Die 400 Vol. Kalklösung enthielten 0,374 Grm. $\dot{Ca}\dddot{C}$ und 2,26 Grm. Salzsäure, nahezu 1 Aeq. : 12 Aeq.; je 100 Vol. der Kalisalzlösung enthielten 1,80 Grm. $\dot{K}\bar{A}$.

Volum. der Lösung des oxalsauren Kalks.	Aequiv.	Volum. der Lösung des essigsauren Kalis.	Aequiv.	Erhaltener $\dot{C}a\ddot{C}$ in Grm.	in Aeq.
400	1	50	1,75	0,015	0,04
400	1	100	3,5	0,049	0,12
400	1	150	5,25	0,102	0,27
400	1	200	7,0	0,136	0,36
400	1	250	8,75	0,193	0,51
400	1	300	10,5	0,278	0,74
400	1	350	12,25	0,336	0,90
400	1	400	14,0	0,350	0,93
400	1	500	17,5	0,354	0,95
400	1	600	21,0	0,354	0,95

Das Filtrat vom letzten Versuch gab mit Kalilauge noch eine leichte Trübung von oxalsaurem Kalk.

XXXVI.

Zur Kenntniss der Salpetersäure.

Bei Gelegenheit der Aufsuchung einer zuverlässigen Methode zur technischen scharfen Prüfung des Salpeters auf seinen Gehalt an reinem salpetersauren Kali prüften F. A. Abel und C. L. Bloxam (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX, No. XXXIV*, p. 97) die bisher vorgeschlagenen Methoden, namentlich die von Pelouze (s. dies. Journ. XL, p. 324) und Gay Lussac.

Sie fanden bei dem Verfahren Pelouze's oft so bedeutende Abweichungen im Resultat, wenn sie selbst reinsten Salpeter dem Versuche unterwarfen, dass sie sich bemühten, die Fehlerquelle in den einzelnen Phasen des Experiments aufzusuchen. Dass bei dem Kochen einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür mit Salpeter sich nichts anderes als Stickoxyd entwickelt, fanden sie bestätigt. Grosse Fehler können vor allen Dingen begangen werden durch Zutretenlassen atmosphärischer Luft, welche das in der Lösung noch befindliche Stickoxyd schnell höher oxydirt. Indessen schwinden die abweichenden Resultate nicht, wenn auch alles Stickoxyd durch Kochen ausge-

trieben ist, ehe man die Luft zutreten lässt, und es ist gleichgültig, ob man lange oder kurze Zeit kochen lässt. Der Grund der Abweichungen lag auch nicht in der Schwierigkeit, die Farbennüance des $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Mn}}$ in der oxydirten Flüssigkeit zu erkennen, wie sich aus der Substitution von Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure entnehmen liess; im Gegentheil entsteht dadurch ein wesentlicher Nachtheil, indem sich ein schwer lösliches Eisenoxydsulphat ausscheidet und ein Stossen der Lösung beim Kochen veranlasst. Ueberdies lässt sich aus der schwefelsauren Lösung das Stickoxyd viel schwieriger austreiben, als aus der salzsauren und doch ist die völlige Entfernung dieses Gases durchaus nothwendig, weil dasselbe für sich das übermangansaure Kali zu reduciren vermag.

Wenn nun auch einerseits die Fehlerquelle, welche stets einen zu grossen Ueberschuss gab, durch vollständigen Abschluss der Luft während des Einführens des Salpeters in die Lösung dadurch vermieden werden konnte, dass in das mit Kohlensäure stets gefüllte Kochgefäss der zu prüfende Salpeter in einem besondern Glasrohr, mit Soda oder Borax überlagert, eingesenkt wurde, nachdem alles Eisen gelöst war, so ergab sich doch bei diesem Verfahren ein nicht minder grosses Schwanken der Resultate. Bald lieferte der Versuch sehr befriedigende Zahlen, bald und meistens einen mehr oder weniger grossen Ausfall.

Dieser war nur dadurch zu erklären, dass sich ein Theil Salpeter der oxydirenden Wirkung begeben, also entweder nicht völlig zersetzt war oder einen Antheil Salpetersäure verloren hatte, ehe diese mit dem Eisensalz in Berührung kam. Folgende Versuche wurden angestellt.

Eisen, in überschüssiger Schwefelsäure gelöst, wurde lange Zeit gekocht, während das Glas mit dem Salpeter sich über der kochenden Lösung befand. Der entweichende Dampf röthete nicht Lakmuslösung und doch erhielt man beim nachherigen Einsenken und Zersetzen des Salpeters nur so viel Stickoxyd, als 88,00 p. C. Salpeter entsprach. In einem andern Versuch wurde der entweichende Dampf

durch reine Sodalösung geleitet und man fand in dieser salpetrige Säure und Salpetersäure; wenn aber während des Kochens das Glas mit dem Salpeter nicht in die Eisensalzlösung eingesenkt wurde, enthielt die Sodalösung auch keine Oxydationsstufe des Stickoxyds. In einem ähnlichen Versuche, in welchem besondere Sorgfalt für Abschluss der Luft und leichtes Einsenken des den Salpeter enthaltenden Gefässes genommen war, enthielt die vorgeschlagene Sodalösung nur Spuren von salpetriger Säure, aber viel Salpetersäure; der Rückstand in der Kochflasche, durch Soda zersetzt und zur Trockne gedampft, gab mit verdünnter Schwefelsäure keine Spur $\overline{\dddot{N}}$, mit concentrirter Schwefelsäure destillirt eine Flüssigkeit, die anfangs kaum, im zweiten Antheil gar nicht auf Indigo reagirte und doch konnte in der Retorte deutlich Salpetersäure entdeckt werden.

Diese auffallende Erscheinung, dass neben einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure nach langem Destilliren und starker Concentration doch noch unverflüchtigte Salpetersäure bleibt, haben die Verf. durch zahlreiche Versuche bestätigt gefunden und sie meinen, dass diese Säure an Kali gebunden geblieben sei. (Eine Meinung, welche durch Gladstone's Versuche über Modificationen der Verwandtschaft, s. die vorhergehende Abh., wohl unterstützt wird. D. Red.) Wenn analoge Versuche mit salzsaurer Eisenchlorürlösung angestellt wurden, so enthielt, wenn der Salpeter nicht in die Lösung versenkt wurde, der entweichende Dampf weder $\overset{:\cdot:}{N}$ noch $\overline{\dddot{N}}$, wurde aber der Salpeter eingetaucht, so enthielt die Vorlageflasche bedeutende Mengen Salpetersäure, selbst wenn alle Vorsicht gegen etwaiges schnelles Ueberreissen durch das entweichende Gas getroffen wurde.

Aus dem bisher Angeführten ergiebt sich, dass Pelouze's Methode zwar gute Resultate ergeben kann, dass man aber die Operation nie in seiner Gewalt hat.

Nicht bessere Resultate erhielten die Verf. bei Anwendung der Gay-Lussac'schen Methode, welche bekanntlich in der Verpuffung des Salpeters mit $^1/_4$ Theile

Kohle und 6 Th. Kochsalz und in der alkalimetrischen Prüfung der aus dem geglühten Rückstand gewonnenen Lösung besteht. Sie wandten Lampenruss an und glühten im Platintiegel und fanden, dass dabei stets etwas Salpeter unzersetzt bleibt, bisweilen war aber auch der Ausfall beträchtlich. Als daher statt des Lampenrusses, der eine Spur Schwefel enthielt, Holzkohle angewendet wurde, zeigte die alkalimetrische Probe bedeutende Ueberschüsse, mochte man das Verfahren und die relativen Mengen der zu erhitzenden Substanzen variiren wie man wollte.

Der Ausfall konnte nicht beseitigt werden, auch wenn die Substanzen noch so innig gemischt waren, weder bei sehr hoher noch bei mässiger Hitze, dabei entwickelte sich stets Stickoxyd und der Rückstand liess unzersetzten Salpeter erkennen.

Der Ueberschuss rührte nicht, wie die Verfasser anfangs vermutheten, von einem Antheil zersetzten Kochsalzes her, sondern von der Bildung eines oft bedeutenden Antheils von Cyankalium, welches unmöglich beim Glühen gegen den Uebergang in cyansaures Salz und nachmals folglich in Ammoniaksalz zu schützen war. Der grösste Ueberschuss von Kohle während des Glühens war nicht im Stande, die Bildung des cyansauren Alkalis zu verhüten, eben so wenig schützte das successive Eintragen des Gemenges in den glühenden Tiegel vor Verlust. Am besten war die Anwendung von Harz statt Kohle, nicht sowohl um die Entstehung des cyansauren Kalis zu verhüten, sondern um die nach dem Glühen rückständige Masse in einen porösen Zustand zu versetzen, in welchem sie nachher leichter angreifbar ist. Die Verfasser haben nämlich gefunden, dass nur durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali das cyansaure sich völlig in kohlensaures umwandelt und als sie daher bestimmte Mengen Salpeter, mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Harz und dem 4fachen an Salz innig gemengt, glühten, dann mit dem $1\frac{1}{5}$fachen Gewicht an chlorsaurem Kali noch einmal allmählich erhitzten, zeigten sich die Resultate der alkalimetrischen Probe befriedigend.

XXXVII.

Ueber die Borsäurefumarolen in Toscana.

Bei seiner Anwesenheit in den bekannten Maremmen Toscanas hat C. Schmidt (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, pag. 273) einige Untersuchungen über die Borsäurefumarolen angestellt, deren Resultat Folgendes ist:

Zunächst prüfte der Verf. die Angabe Payen's über die Abwesenheit der Borsäure in den Fumarolendämpfen vor ihrem Durchgang durch Wasser und fand dieselbe nicht bestätigt. Es wurde über einen nahe bei der Fabrik am Monte Cerboli austretenden unbenutzten Dampfstrahl luftdicht ein Glastrichter gestülpt und dieser durch ein Bleirohr mit mehren durch weite und lange Glasröhren mit einander verbundene Glasballons verknüpft, die als Condensatoren dienten. Quantitativ wurde die Zusammensetzung des Dampfstrahls nicht untersucht, aber es fand sich, dass das Gas viel Kohlensäure und wenig Schwefelwasserstoff enthielt, ausserdem verhältnissmässig wenig Stickstoff und keinen Sauerstoff, während von letzterem Payen 6 Volumprocente angiebt. Die in den Ballons verdichtete Flüssigkeit bräunte Curcumapapier, gab mit Barytwasser einen starken Niederschlag von $\dot{Ba}\ddot{C}$ und mit Silberlösung eine schwarze Fällung, die sich in Salpetersäure mit Hinterlassung von etwas Chlorsilber löste. Mit Barytwasser übersättigt entwickelte sich in der Wärme reichlich Ammoniak. In 400 C. C., die mit kohlensaurem Kali eingedampft und darauf mit Schwefelsäure und Alkohol einerseits und mit Salzsäure und Curcumapapier andererseits geprüft wurden, ergab sich sowohl eine entschieden grüne Färbung der Alkoholflamme als eine Bräunung des Curcumapapier.

Demnach enthält der Fumarolendampf, ehe er mit Wasser in Berührung kommt, fertig gebildete Borsäure. Um die Quantität dieser letzteren zu ermitteln, wurden 500 C. C. der in den Ballons verdichteten Flüssigkeit mit

Barytwasser zersetzt und der entstandene weisse Niederschlag analysirt; er wog 1,853 Grm und enthielt:

Kohlensäure	0,4036	Grm.	
Kieselsäure und Silicate	0,027	„	
Kalk	0,0099	„	
Magnesia	0,0027	„	
Eisenoxyd und Thonerde	0,0074	„	
Borsäure (?)	0,011	„	
Baryt	0,153	„	(wahrscheinl. an $\dddot{B}$ gebunden)
„	1,238	„	(an $\ddot{C}$ gebunden)

Berechnet man das Volum der gefundenen Kohlensäure bei der Temperatur, bei welcher die Fällung geschah, 50° C., so ergiebt sich in 1 Liter 482 C. C.

Da ein Theil des gefundenen Baryts an Borsäure gebunden zu sein schien, so stellte der Verf., um einen Rückschluss zu gewinnen, einige Versuche über die Löslichkeit des borsauren Baryts in reinem und ammoniakhaltigem Wasser an. Lösungen, die in 1 Liter 1 Grm. wasserfreie Borsäure, sowohl frei als in der Gestalt von borsaurem Ammoniak enthielten, wurden durch Barytwasser sogleich getrübt und setzten nach einiger Zeit Flocken ab, die, sorgfältig gegen Luftzutritt geschützt, ausgewaschen, ganz kohlensäurefrei waren und im Mittel aus 0,096 Grm. $\dot{B}a$ und 0,022 Grm. $\dddot{B}$ bestanden, wenn 1 Liter Lösung 0,1 p. C. Borsäure enthielt. Darnach berechnet der Verfasser für das Fumarolenfluidum ungefähr 1 p. C. Borsäure.

Der dunkelgraue Lagunenschlamm besteht aus Gyps, unterschwefligsauren und schwefelsauren Salzen der Talkerde, Ammoniak und geringen Mengen Kali und Natron, etwas Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak und dolomitischem Kalkthon, durch Schwefeleisen gefärbt. Theils in den Klärbottichen, theils auf der 300 Fuss langen 40—50° C. warmen Bleibahn oxydirt sich die unterschweflige Säure vollständig und bedeutende Mengen Gyps setzen sich als Pfannenstein ab.

Die Mutterlauge nach dem Auskrystallisiren des grössten Theils der Borsäure hat 1,0987 spec. Gew. bei

18° C. im Vacuo, röthet Lakmus, bräunt Curcuma, ist klar, hellgelblich, entwickelt beim Eindampfen Ammoniak, später Schwefelsäure und hinterlässt nach dem Rothglühen eine geschmolzene graue, sauer reagirende Salzmasse.

Die Zusammensetzung der Mutterlauge aus einem Krystallisirbottich, deren spec. Gew. = 1,1046 bei 18° C. war, ist, wie sich aus der Zusammenstellung mit der von Abich 1850 mitgebrachten Probe ergiebt, in verschiedenen Jahren starken Schwankungen unterworfen, offenbar je nach dem verschiedenen Wege, den die Fumarolen sich bahnen und nach der verschiedenen Constitution des Untergrundes, den sie durchbrechen.

Es enthalten in 100 Th. Mutterlauge:

	1855. Schmidt.	1850. Abich.
$N\dot{H}_4\dddot{S}$	9,667	5,328
$\dot{Mg}\dddot{S}$	1,843	4,116
$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,102	0,160
$\dot{K}\dddot{S}$	0,419	1,086
$\dot{Na}\dddot{S}$	0,515	0,266
NH_4Cl	0,109	0,178
$\dddot{Fe}$, $\dddot{Al}$ (Spuren $\dddot{Mn}$ u. $\dddot{Si}$)	0,011	0,019
$N\dot{H}_4$	0,614	0,159
$\dddot{B}$	3,094	1,754
	16,373	13,066

Die Proben roher Borsäure, wie sie gegenwärtig aus jenen Fabriken in den Handel kommen, enthalten ungefähr 80 p. C. krystallisirter Säure und ausserdem bei weitem überwiegend schwefelsaures Ammoniak und dessen Doppelsalz mit schwefelsaurer Magnesia, während nur ein wenig Gyps und Glauberit gleichzeitig oder vor der schwefelsauren Ammoniak-Magnesia mit der Borsäure sich ausscheiden.

XXXVIII.
Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Methode Reynoso's, die Phosphorsäure durch Metazinnsäure abzuscheiden (s. dies. Journ. LIV, p. 261) bietet namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorverbindungen so grosse Unsicherheit dar, dass Dr. W. Reissig eine Modification derselben vorgeschlagen hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, p. 339). Man löst die zu untersuchende phosphorsäurehaltige Substanz in concentrirter Salpetersäure, setzt die nöthige Menge Stanniol hinzu und erwärmt mehre Stunden lang, bis der Niederschlag sich klar abgesetzt hat. Nachdem der letztere durch Decantation ausgewaschen ist, wobei man die Waschwässer durch ein Filter gehen lässt, wird er nebst den etwa auf dem Filter vorhandenen kleinen Antheilen in einer Platinschale mit ein wenig sehr concentrirter Kalilauge digerirt und das entstandene phosphorsaure und metazinnsaure Kali in heissem Wasser gelöst. Diese Lösung sättigt man mit Schwefelwasserstoff und versetzt sie darnach bis zur schwach sauren Reaction mit Essigsäure, und zwar geschieht dies in einem gewogenen Kolben mit der etwa bis zu 1000 Grm. Gewicht verdünnten Lösung, indem man Kolben sammt Inhalt nach der Zersetzung durch Essigsäure genau gewogen hat. Wenn sich das Schwefelzinn ruhig abgesetzt hat, wird der klare Theil der Lösung durch ein Filter abgegossen, eingedampft und dann zur gewöhnlichen Bestimmung der Phosphorsäure mit Magnesiasalz verwendet. Durch Rückwägung des Kolbens erfährt man den abgegossenen Theil. Hierauf wird der Rest Flüssigkeit im Kolben sammt dem Schwefelzinn auf das Filter gegeben, das Durchlaufende vernachlässigt, das Schwefelzinn aber ausgewaschen und auf einem gewogenen Filter dem Gewicht nach bestimmt. Aus dem Gewicht der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia berechne man nun den Totalgehalt der Phosphorsäure, indem man

alle nöthigen Daten dazu hat. Wenn man das Gewicht der ganzen Flüssigkeitsmasse so gross wählt, dass die Quantität des Schwefelzinns nur $\frac{1}{1000}$—$\frac{5}{1000}$ von ihr beträgt, so kann man auch das Schwefelzinn, ohne merklichen Fehler zu begehen, aus der Gewichtsmenge des angewendeten Zinns berechnen.

Der Verf. giebt zur Lösung der Aufgabe die Gleichung:

$$P = \frac{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}(g'-g-p)p'}{\dot{M}g_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}(g'-g'')}$$

worin bedeutet: P das Gewicht der in der gesammten Flüssigkeit enthaltenen Phosphorsäure, g′ das Gewicht des Kolbens mit seinem Gesammtinhalt, g″ das Gewicht des Kolbens nach Abgiessen des zur Phosphorsäureermittlung bestimmten Flüssigkeitsantheils, g das Gewicht des Kolbens leer, p das Gewicht des Schwefelzinns, p′ das der phosphorsauren Magnesia.

Die Prüfung dieser Methode wurde an Lösungen vorgenommen, die Cl, $\dddot{S}$, $\dddot{Fe}$, $\dddot{Al}$, $\dot{M}g$ und $\dot{C}a$ mit bekannten Mengen phosphorsauren Natrons enthielten, und gab sehr befriedigende Resultate.

XXXIX.
Ueber die Darstellung und die Eigenschaften der Arsensäure.

Von

E. Kopp.

(Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 22.) p. 1060.)

Zur Darstellung grosser Quantitäten von Arsensäure hat sich folgendes Verfahren gut bewährt.

Auf 400 Kilogrm. gepulverte arsenige Säure lässt man sehr langsam 300 Kilogrm. Salpetersäure von 1.35 spec. Gewicht fliessen. Dies wird in einer 1500 Liter fassenden

Cisterne vorgenommen. Die Reaction beginnt fast augenblicklich und durch stete Erhöhung der Temperatur tritt ein lebhaftes Kochen ein, während sich eine bedeutende Gasmenge entwickelt. Um den Verlust an Salpetersäure, so wie ihre schädlichen Einflüsse auf die Vegetation zu vermeiden, leitet man die Dämpfe mit Luft und Wasserdampf gemischt durch einen langen Canal sehr weiter Röhren von Steingut, welche Coaks enthalten, die entweder durch einen Wasserstrahl nass erhalten werden oder mit verdünnter Salpetersäure von früheren Condensationen begossen sind, und unterhält den nöthigen Zug durch eine sehr hohe Esse. Man gewinnt auf diese Weise eine Salpetersäure von 1,15—1,18 spec. Gewicht, welche $^2/_3$—$^3/_4$ von der angewendeten Säuremenge ausmacht. Nach 24 bis 36 Stunden zieht man die flüssige und klare Arsensäure, welche die Consistenz der concentrirten Schwefelsäure hat, mittelst eines Bleihebers ab. War bei der Bereitung immer die arsenige Säure in geringem Ueberschuss vorhanden, so enthält die Arsensäure geringe Mengen davon in Lösung, welche aber durch einen Zusatz von $^1/_{1000}$—$^1/_{1500}$ concentrirter Salpetersäure zur noch warmen Flüssigkeit vollständig oxydirt werden können.

In der auf diese Weise erhaltenen flüssigen Arsensäure bilden sich öfters bei einer Temperatur unter 15° C. klare durchsichtige Krystalle, wodurch die Säure halbflüssig erscheint. Diese Krystalle sind bald verlängerte Prismen, bald rhombische Blättchen. Sie sind äusserst zerfliesslich und lösen sich ausserordentlich leicht in Wasser, wobei die Temperatur und die Flüssigkeit öfters um 15° C. sank. Die Krystalle enthalten 24 p. C. Wasser, ihre Zusammensetzung ist daher $As_2O_5 + 4Aq$. Es ist dies die dreibasische Arsensäure mit 1 Atom Krystallwasser. Beim Erhitzen der Krystalle auf 100° schmelzen dieselben und verlieren Wasser, während sich ein weisslicher Niederschlag bildet. Dieser besteht aus kleinen Nadeln und scheidet sich in Form eines dicken Rahms ab, er enthält ungefähr 19 p. C. Wasser und hat die Zusammensetzung $As_2O_5 + 3Aq$.

Dieses Hydrat erhält man auch bei kleinen Mengen des Materials sehr leicht, wenn man irgend eine Arsen-

säurelösung lange Zeit im Wasserbade erhitzt. Es löst sich leicht in Wasser, ohne jedoch dabei die Temperatur merklich zu verändern.

Aus diesem Hydrat, $As_2O_5 + 3Aq$, kann man die Säure $As_2O_5 + 4Aq$ erhalten, deren Darstellung im Kleinen mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist. Verdampft man nämlich eine Arsensäurelösung im Wasserbade bis auf ein spec. Gewicht von 2,2, so scheidet sich beim Erkalten die Säure $As_2O_5 + 3Aq$ als weisser Rahm ab, während sich darüber eine klare und fast ölige Mutterlauge ansammelt. Nimmt man nun gleiche Theile dieser Flüssigkeit und des weissen Niederschlags, löst letzteren in etwas mehr als in der Hälfte seines Volums Wasser und giesst diese Lösung zu der Mutterlauge, so bilden sich nach einiger Zeit viele Krystalle von $As_2O_5 + 4Aq$.

Dampft man eine Arsensäurelösung bei 140 oder 180° ab, so erscheinen nach und nach andere Krystalle (scheinbar gerade Prismen), welche hart und glänzend sind und stark an einander haften, sie enthalten 13,5 p. C. Wasser und haben die Zusammensetzung $As_2O_5 + 2Aq$.

Die Mutterlauge dieser Krystalle hat bei 16° ein spec. Gewicht von 2,365, bei 100° dagegen 2,277. Es ist dies also eine der schwersten Flüssigkeiten.

Dieses Bihydrat der Arsensäure löst sich leicht in Wasser und unter bedeutender Erhöhung der Temperatur. Erhält man dessen sehr concentrirte Lösung einige Zeit auf 200° und steigert dann die Temperatur vorsichtig bis auf 206°, so beobachtet man bei einem gewissen Zeitpunkt die Umwandlung des Bihydrats in das Monohydrat. Die Flüssigkeit, aus der bis dorthin kaum Wasserdampf entwichen ist, trübt sich dann plötzlich, wird teigartig und verwandelt sich in eine perlglänzende weisse Masse. Zu gleicher Zeit bilden sich in der Masse Krater, aus welchen Wasserdampf mit grosser Kraft entweicht.

Diese perlglänzende Masse enthält 7,3 p. C. Wasser und ist das Monohydrat der Arsensäure, $As_2O_5 + Aq$. Dieses Hydrat, welches nicht ganz leicht frei von wasserfreier Säure erhalten wird, löst sich langsam in kaltem

Wasser, in etwas erwärmten Wasser löst es sich aber leicht und unter grosser Wärmeentwicklung.

In allen solchen Auflösungen ist die Arsensäure als das gewöhnliche Trihydrat enthalten. Alle diese verschiedenen Säuren liefern in der Dunkelrothglühhitze wasserfreie Arsensäure. Diese hat nicht mehr die Eigenschaften einer Säure, sie ist ohne Reaktion auf Lakmus, unlöslich im Wasser, Ammoniak etc. Sie kann ganze Tage der feuchten Luft ausgesetzt werden, ohne feucht zu werden; endlich aber zerfliesst sie und geht in das Trihydrat über. In der Rothgluth zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen, in Sauerstoffgas und arsenige Säure. Die wasserfreie Säure kann jedoch zum Schmelzen gebracht werden, wenn man eine grosse Menge plötzlich zum Kirschrothglühen erhitzt, wobei sich der grösste Theil zersetzt und verflüchtigt, während ein kleiner Theil von gelblich-weisser Farbe zurückbleibt. Die Gegenwart von sehr wenig Alkali erhöht die Schmelzbarkeit ausserordentlich.

Bevor die Darstellung der Arsensäure den Arbeitern überlassen werden konnte, mussten Versuche über ihre Wirkung auf den Organismus gemacht werden, welche Folgendes ergeben haben.

Wasserfreie Arsensäure erzeugt, auf die Haut gebracht, bald Blasen, den Brandblasen ähnlich. Die entstehenden Geschwüre heilen leicht. Bringt man die Hände oft in Berührung mit einer bis zum Verschwinden der sauren Reaktion verdünnten Arsensäurelösung, so fühlt man anfangs keine Schmerzen, allmählich aber stellen sich besonders unter den Nägeln schmerzhafte Empfindungen ein, welche immer stärker werden, während die Finger endlich bis zum doppelten Volumen anschwellen. Die Geschwulst ergreift endlich sogar den Vorderarm, und es treten Fieberzufälle ein. Dieses Uebel kann aber durch Vorsicht und öfteres Waschen der Hände mit Kalkwasser sehr bald beseitigt werden.

Der Verf. fühlte sich während seiner 2monatlichen Beschäftigung mit Arsensäure wohl, jedoch konnte im Excrement und Harn Arsen nachgewiesen werden. Sein Körpergewicht nahm während dieser Zeit um 10 Kilogrm.

zu, sank jedoch 9—10 Wochen nach dieser Zeit wieder auf das frühere Gewicht von 75 Kilogrm. E. Kopp will die Arsensäure statt der Weinsäure in der Zeugdruckerei einführen; wodurch jährlich mehrere Tausend Kilogrm. Arsensäure verwerthet und Weinsäure erspart werden könnten.

XL.
Ueber die Reinigung des armorphen Phosphors.

Von

E. Nicklès.

(Compt. rend. t. XLII, 1846 (No. 14) p. 646.)

Bekanntlich wird der amorphe Phosphor durch Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor in einer sauerstofffreien Athmosphäre auf 230—250° erhalten, enthält aber dabei immer noch entzündlichen Phosphor. Um ihn von dieser nachtheiligen Beimischung zu reinigen, hat Schrötter ein Verfahren angegeben, das sich auf die Löslichkeit des gewöhnlichen Phosphor in Schwefelkohlenstoff gründet. Die praktische Ausführung dieses Verfahrens ist jedoch mühsam und selbst mit Gefahr verbunden, denn es muss dabei oft und mit grossen Quantitäten Schwefelkohlenstoff ausgewaschen werden und bei grosser Menge des Phosphors tritt dann immer leicht Entflammung ein.

Schrötter suchte diesen Gefahren auszuweichen, indem er vorschlug, das Filter, auf welchem der Phosphor ausgewaschen wird, stets mit Schwefelkohlenstoff gefüllt zu erhalten, um eine Entzündung durch den am Rande des Filters sehr fein zertheilten gewöhnlichen Phosphor zu vermeiden. Aber selbst diese Vorsicht reicht nicht immer hin, eine Entflammung zu verhindern.

Ich habe eine leicht auszuführende Reinigungsmethode

gefunden, die sich auf die verschiedene Dichtigkeit des amorphen und gewöhnlichen Phosphors gründet. Es besteht darin, dass ich das Gemenge beider Modificationen mit einer Flüssigkeit schüttele, welche ein intermediäres specifisches Gewicht hat. Die Dichte des amorphen Phosphors ist 2,106, die des gewöhnlichen 1,77. Als eine dem Zwecke vollkommen entsprechende Flüssigkeit fand ich eine Chlorcaliumlösung von 38—40° Baumé, deren specifisches Gewicht zwischen obigen Zahlenwerthen liegt. Der gewöhnliche Phosphor schwimmt auf derselben und kann leicht durch ein wenig Schwefelkohlenstoff, welcher ihn auflöst, entfernt werden, so dass auf diese Weise die ganze Operation in verschlossenen Gefässen vorgenommen werden kann.

Die Details meines Verfahrens sind folgende: Man bringt etwas Schwefelkohlenstoff in die Retorte, in welcher die Umbildung vorgenommen worden ist und erwärmt, wenn die gewöhnlich sehr fest anhaftende Masse sich nicht loslöst, den untern Theil der Retorte durch Eintauchen in lauwarmes Wasser, worauf sich unter schwachem Geräusch die Masse bald zertheilt. Darauf giesst man die Salzlösung zu und verschliesst das Gefäss. Nach Verlauf von 10 Minuten haben sich zwei Schichten in dem Gefässe gebildet, der amorphe Phosphor liegt am Boden der Retorte und die überstehende Flüssigkeit enthält den im Schwefelkohlenstoff gelösten gewöhnlichen Phosphor.

Enthält der amorphe Phosphor nur $^1/_4$ seines Gewichts vom gewöhnlichen, so wird er durch ein einmaliges, auf diese Weise ausgeführtes Waschen vollkommen rein erhalten, obwohl es gut ist, den gebrauchten Schwefelkohlenstoff zu decantiren und mit einer neuen Quantität die ganze Operation zu wiederholen. Dies ist sogar unerlässlich nothwendig, wenn beide Modificationen des Phosphors zu gleichen Gewichten in der Mischung vorhanden sind. Durch drei, auf diese Art ausgeführte Waschungen, wird aber jedes Gemisch von den geringsten Spuren des gewöhnlichen Phosphors gereinigt.

Nachdem man die beiden Flüssigkeiten durch Decantation getrennt hat, filtrirt man die Salzlösung, welche den

amorphen Phosphor enthält, durch ein Leinwandfilter ab, und erhält dann ein so reines Produkt, dass es unnöthig ist, dasselbe noch mit Kalk lange zu kochen. Die ganze Reinigung kann in einer halben Stunde vollendet sein und gewährt den Vortheil, da sie in verschlossenen Gefässen vorgenommen wird, dass man durch Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs keine Entzündung des darin gelösten gewöhnlichen Phosphors zu befürchten hat.

Neuen Beobachtungen zufolge ist die Einathmung der Schwefelkohlenstoffdämpfe nachtheilig für die Gesundheit. Die mit Verarbeitung des Kautschuk beschäftigten Arbeiter werden stark davon ergriffen. Wie ich glaube, ist es ein weiterer Vorheil meines Reinigungsverfahrens, dass man trotz der Anwendung des Schwefelkohlenstoffs, des besten Lösungsmittels für den gewöhnlichen Phosphor, kaum von dessen Dämpfen belästigt wird.

XLI.

Über einige neue, der Formel $R_2Pt_2Cy_5, nHO$ entsprechende Ptatincyanverbindungen, ferner über rothes $HPtCy_2$. 5HO und gelbes $MgPtCy_2$, 6HO.

Von

P. Weselsky,

Adjuncten bei der Lehrkanzel der Chemie am k. k. polyt. Institute.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. k. k. Acad. d. W. Bd. 20.)

Der Verf. wurde von Herrn Prof. Schrötter aufgefordert, das Verhalten der Salpetersäure gegen die Platincyan-Verbindungen von der Formel $RPtCy_2$ zu studiren.

Da die Baryum-Verbindung, $BaPtCy_2$, unter den bis jetzt bekannten Platindoppelcyanüren wegen ihrer geringen Löslichkeit in kaltem Wasser, nämlich 1 Theil in 33 Thei-

len Wasser von 16^0 C., und ihrer Leichtlöslichkeit in kochendem am leichtesten rein erhalten werden kann, so hat der Verf. gesucht, eine bessere Methode zur Darstellung derselben zu finden und diese Verbindung dann zur Darstellung aller übrigen Platindoppelcyanüre zu benutzen.

Leitet man in ein inniges Gemenge von Platinchlorür und kohlensauren Baryt mit Wasser nahe bei der Siedhitze Hydrocyan, so erhält man unmittelbar Baryumchlorid und Baryumplatincyanür, nach folgendem Schema:

$$PtCl + 2(BaOCO_2) + 2HCy = BaPtCy_2 + BaCl + 2HO + 2CO_2.$$

Es kommen also auf 2 Theile Platinchlorür 3 Theile kohlensaurer Baryt; man reibt beide Körper mit Wasser zu einem innigen Gemenge zusammen, und setzt etwa 10 Theile Wasser zu. Mit dem Einleiten des Hydrocyans wird so lange fortgefahren als Kohlensäure entweicht. Ein Ueberschuss von kohlensauren Baryt erleichtert die Operation bedeutend. Gut ist es auch, wenn man einen Ueberschuss von Hydrocyan hineinleitet, weil dadurch die Krystallisation befördert wird; während im entgegengesetzten Falle sich eine aus feinen Nadeln verfilzte Masse bildet.

Nachdem die Umwandlung des Platichlorürs beendet ist, wird die Flüssigkeit durch ein Filter, das sich in einem Wasserbadtrichter befindet, filtrirt, beim Erkalten krystallisirt das Baryumplatincyanür heraus. Die Mutterlauge liefert, weiter eingedampft, noch Krystalle davon, endlich krystallisirt fast nur noch Baryumchlorid.

Die erhaltene Verbindung ist gewöhnlich nach viermaligem Umkrystallisiren vollkommen rein. Aus der Mutterlauge kann man das darin noch enthaltene Platin am besten abscheiden, wenn man sie eindampft und die Masse anhaltend glüht, wo das Platin beim Auslaugen metallisch zurückbleibt.

Giebt eine Basis mit Schwefelsäure ein lösliches Salz, so kann mittelst Baryumplatincyanür sogleich das entsprechende Cyanür dieser Basis erhalten werden; man hat dann nur so viel von der Lösung des schwefelsauren Salzes zur Lösung der Baryum-Verbindung zuzusetzen, als nothwendig ist, um allen Baryt daraus zu fällen. Da ferner die Baryum-Verbindung wie bekannt durch Fällen mit

Schwefelsäure Wasserstoffplatincyanür giebt, so ist dies das Mittel, durch Zusatz der kohlensauren Salze aller anderen Basen ihre entsprechenden Platindoppelcyanüre zu erhalten, was auch erreicht wird, wenn man das kohlensaure Salz, insofern dies löslich ist, unmittelbar zur Baryum-Verbindung fügt, wobei kohlensaurer Baryt herausfällt.

Man kann zwar auch alle übrigen Platindoppelcyanüre direkt wie die Baryumverbindung nach der von mir angegebenen Methode erhalten, dies ist aber nicht vortheilhaft, weil die Trennung derselben von den zugleich gebildeten Chloriden, der leichten Löslichkeit dieser Verbindungen wegen, viel zu schwierig, ja selbst unmöglich ist

Um die Einwirkung der Salpetersäure auf die Platindoppelcyanüre zu erforschen, wurde zuerst die einfache Verbindung den Dämpfen derselben ausgesetzt, was unter einem Exsiccator geschah, in dessen Schale sich statt Schwefelsäure Salpetersäure befand.

Nach einigen Stunden war eine Veränderung der Verbindung bereits erfolgt. Ich habe mich in dieser Weise überzeugt, dass das Kalium-, das Lithium-, das Ammonium- und das Magniumplatincyanür sich in andere Verbindungen umwandeln lassen, und daher vorläufig nur diese untersucht.

Die angeführte Methode ist jedoch zur Darstellung grösserer Mengen der neuen Verbindungen nicht tauglich, da man den richtigen Moment der völligen Umwandlung nicht treffen kann.

Ich versuchte daher die Salpetersäure direkt anzuwenden; dabei stellte sich heraus, dass eine Säure von 1,3 Dichte und die gewöhnliche Temperatur am günstigsten zur Darstellung der neuen Verbindungen sind. Eine zu starke Salpetersäure zerlegt die Verbindung in Platincyanür und das entsprechende salpetersaure Salz, und bei höherer Temperatur wirkt auch eine verdünntere Säure in gleicher Weise.

Es wird die einfache krystallisirte Verbindung zerrieben, und mit der äquivalenten Menge Salpetersäure von der bekannten Concentration übergossen, gut mit einem

Pistill durchgearbeitet, 5 bis 6 Minuten der Einwirkung überlassen, dann zwischen Fliesspapier sehr gut gepresst und in möglichst wenig Wasser gelöst. Man muss hierbei nicht das Wasser erhitzen, weil sonst leicht die Salpetersäure, welche noch der Masse anhängt, weiter einwirken könnte. Wenn es nöthig ist, wird die Lösung filtrirt, und drei- bis viermal umkrystallisirt. Es ist nicht nöthig, die Menge der Säure genau dem Aequivalente gemäss zu nehmen, 1 Theil Salpetersäure von der angegebenen Dichte auf 8 Theile der krystallisirten Verbindung, entspricht in allen Fällen.

Dieselben Verbindungen werden auch erhalten, wenn man zu einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des umzuwandelnden Cyanürs, Salpetersäure in demselben Mengenverhältnisse, wie oben angegeben wurde, zusetzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Krystallisation überlässt, dann die erhaltenen Krystalle einige Male mit der früher angewandten Vorsicht umkrystallisirt, um sie von dem anhängenden salpetersauren Salze, welches bei der Bildung entsteht, zu trennen.

Die auf eine der genannten Arten erhaltenen Verbindungen geben sämmtlich mit Wasser farblose Lösungen, mit Ausnahme der Lithium-Verbindung, deren Lösung gelblich ist.

Auch in Alkohol sind sie löslich. Sie entsprechen, wie die unten angeführten Analysen zeigen werden, sämmtlich der Formel

$R_2Pt_2Cy_5.nHO$, sind also nach dem Typus 4:5 zusammengesetzt.

Ihre Bildung geht vor sich, indem 3 Aequivalente des Doppelcyanürs durch die Einwirkung der Salpetersäure in 1 Aequivalent Doppelcyanid, dann in 1 Aequivalent des salpetersauren Salzes des neben dem Platin stehenden Radicals und in Platincyanür zerfallen.

$$3RPtCy_2 + 2NO_5 = R_2Pt_2Cy_5 + RONO_5 + PtCy + NO_4.$$

Die Richtigkeit dieses Schemas wird durch die Erfahrung bestätigt, indem immer Platincyanür ausgeschieden wird und sich neben dem salpetersauren Salze auch die

Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure nachweisen lassen.

Durch Zusatz einer nicht zu grossen Menge des entsprechenden kohlensauren Salzes kehren die Doppelplatincyanide in ihren früheren Typus zurück, d. h. es werden aus den Cyaniden wieder die ursprünglichen Cyanüre.

Bei der Analyse dieser Verbindungen bin ich der Methode von Knop*) gefolgt, welche darin besteht, dass man die Substanz mit Chlorammonium versetzt, befeuchtet, und die Temperatur nach und nach bis zur schwachen Rothglühhitze steigert, wo das Cyan als Cyanammonium fortgeht, das Chlor zum Kalium, Lithium und Magnium tritt, und das Platin als eine schwammige Masse zurückbleibt, welche so locker ist, dass man sie mit Leichtigkeit aus dem Tiegel entfernen kann. Auch bei der Anwendung von Schwefelsäure liess sich das Platin sehr leicht bestimmen, indem die Löslichkeit des entsprechenden schwefelsauren Salzes es möglich machte, das Platin im lockeren Zustande zu erhalten.

Kalium-Verbindung $K_2Pt_2Cy_5$, 6Aq.

Diese wurde sowohl durch Behandlung der trockenen Verbindung $KPtCy_2$ als durch Versetzen der Lösung derselben mit Salpetersäure dargestellt.

Sie krystallisirt in feinen, nicht bestimmbaren Nadeln mit kupferartigem Metallglanz, welche im durchgelassenen Lichte grün erscheinen.

Bei 100° C. behalten sie ihren Metallglanz, werden jedoch dunkler, bei 180° C. werden sie, ohne ihren Metallglanz zu verlieren, dunkelgrün, bei 200° C. endlich erscheinen sie gelb.

In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich, hingegen in heissem Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol sehr schwer, in starkem Alkohol und Aether gar nicht; concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Bildung von schwefelsauren Kali und Platincyanür, Salpetersäure wirkt ebenso.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43, S. 111.

Die Analyse ergab, dass diese Verbindung dieselbe ist, welche Knop durch Einwirkung von Chlorgas auf die Gmelin'sche Kalium-Verbindung erhielt*) das sich aber durch 1 Aequivalent Wasser von derselben unterscheidet.

Nach Knop ist nämlich:

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
K_2	17,33	17,704	17,40
Pt_2	43,63	43,400	43,50
Cy_{10}	29,10	31,000	30,90
5HO	9,94	10,800	9,93
	100,00		

Die obige Untersuchung ergab aber folgende Daten:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
K_2	79,4	17,23	17,339	17,578	—	
Pt_2	197,4	42,838	43,293	42,968	—	—
Cy_5	130	28,214	—	—	—	—
6HO	54	11,718	—	—	12,823	13,54
	460,8	100,000				

Ammonium-Verbindung $Am_2Pt_2Cy_5$.

Diese Verbindung ist dem Aeusseren nach der Kalium-Verbindung ähnlich, jedoch fällt der Metallglanz mehr ins Goldgelbe; im durchgelassenen Lichte ist sie ebenfalls grün und krystallisirt in Nadeln, die oft 6 Linien lang, aber ihrer Dünne wegen nicht bestimmbar sind; bei 100° C. behält die Verbindung ihre Farbe, bei 150° C. wird sie stahlgrün und fängt an sich zu zerlegen, so dass sie dann nicht mehr im Wasser vollständig löslich ist, bei 180 bis 190° C. wird sie citrongelb, während die Zerlegung rascher fortschreitet. Uebergiesst man sie nun mit Wasser und erwärmt die Flüssigkeit, so löst sich das ausgeschiedene Platincyanür in der noch unzerlegten Verbindung und giebt eine prächtig grünlich-gelbe Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte schön gelb erscheint; über 200° C. erhitzt, wird sie in Platincyanür umgewandelt, und noch höher bleibt das Platin als eine schwammige Masse zurück. Die Ammonium-Verbindung ist im Wasser viel leichter löslich als

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 43, S. 111.

die Kalium-Verbindung, in verdünntem Alkohol löst sie sich beim Erhitzen leicht, in starkem Alkohol gar nicht.

Durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak wird sie in die einfache Verbindung, mit Schwefelsäure oder Salpetersäure in Platincyanür und das entsprechende Ammoniumsalz umgewandelt.

Die Analyse gab:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
Am_2	36	9,907	—	—	—
Pt_2	199,4	54,32	54,65	54,56	54,45
Cy_5	130	35,378	—	—	—
	363,4	100			

Lithium-Verbindung $Li_2Pt_2Cy_5, 6Aq$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung habe ich blos die zweite Methode angewendet. Die krystallisirte einfache Verbindung wurde mit Salpetersäure übergossen, einige Minuten der Einwirkung derselben überlassen, die Masse zwischen Fliesspapier gepresst, dann in möglichst wenig Wasser gelöst und einige Male umkrystallisirt.

Das Lithiumplatincyanid ist in seinen äussern Eigenschaften der Ammonium-Verbindung sehr ähnlich. Die Löslichkeit im Wasser ist viel grösser, so dass fast gleiche Theile zur Lösung ausreichen, im Alkohol löst es sich ebenfalls leicht, ebenso in gleichen Theilen Alkohol und Aether; im Aether ist es gar nicht löslich.

Wendet man bei der Lösung in Alkohol oder einem Gemische von Alkohol und Aether eine höhere Temperatur als die gewöhnliche an, so wird das Cyanid fast vollständig in das Cyanür umgewandelt.

Gegen Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure verhält sich diese Verbindung wie die Kalium- und Ammonium-Verbindung.

Bei 100° C. behalten die Krystalle ihre ursprüngliche Farbe, bei 150° C. werden sie zeisiggrün, und höher erhitzt gelb.

Analyse:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
Li_2	13	3,296	2,982	—	3,117
Pt_2	197,4	50,050	50,88	—	51,48
Cy_5	130	32,963	—	—	—
6HO	54	13,691	—	13,178	13,258
	394,4	100,0			

Magnium-Verbindung $Mg_2Pt_2Cy_5, 14HO$.

Die Darstellung dieser Verbindung führte nur nach der zweiten Methode, nämlich durch Behandlung des trockenen Magniumplatincyanürs mit Salpetersäure, zu sicheren Resultaten. Als ich, wie bei den anderen Verbindungen die dritte Methode in Anwendung brachte, bekam ich jedesmal Krystalle von verschiedenem Aussehen. Dies brachte mich auf die Vermuthung, dass es mehrere Glieder zwischen der niederen und höchsten Cyan-Verbindung giebt. Ich erhielt einmal auf diese Weise eine grössere Menge von Krystallen mit prächtigem grünen Metallglanz an den Flächen $P+\infty$ und violettem an $P-\infty$, wie bei der gewöhnlichen Magnium-Verbindung, nur erscheinen die Farben dunkler und lebhafter als bei dieser.

Die Analyse gab das Resultat, dass dieser Verbindung fast genau die Zusammensetzung des Magniumplatincyanürs zukommt. Im Verlaufe der Versuche hat sich gezeigt, dass die auffallende Farbenveränderung durch eine sehr geringe Beimengung des Magniumplatincyanides bedingt wird, wie sich später durch die direkten Versuche nachweisen liess. Das Magniumplatincyanid erscheint nämlich als eine schwärzlich-violette sammtartige Masse, welche aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Diese dunkle, fast glanzlose Verbindung ist in Wasser, Alkohol, einem Gemenge von Alkohol und Aether leicht, in Aether gar nicht löslich.

Bei 100° C. wird sie grau-violett, bei 160° C. zeisiggrün, bei 180° weiss. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken wie auf die anderen Platindoppelcyanüre zerlegend.

	Berechnet.		Gefunden.
Mg_2	24	5,027	5,344
Pt_2	197,4	41,349	42,35
Cy_5	130	27,231	—
14HO	126	26,393	25,213
	477,4	100	

Als Anhang zu vorstehender Mittheilung glaube ich noch einige Beobachtungen beifügen zu müssen, zu denen ich im Verlaufe der Arbeit veranlasst wurde. Die eine bezieht sich auf die Platinblausäure, die andere auf ein Magniumplatincyanür von niedrigerem Wassergehalte als den gewöhnlichen.

A. Rothes Wasserstoffplatincyanür mit 5 Aequivalent Wasser.

Bei der Bereitung des Wasserstoffplatincyanürs zur Darstellung der Calcium- und Strontium-Verbindung zerlegte ich das Baryumplatincyanür mit concentrirter Schwefelsäure, statt wie gewöhnlich mit verdünnter, und trennte dann das Cyanür von dem schwefelsauren Baryt mit einem Gemenge von Aether und Alkohol. Ich erhielt beim Verdunsten unter dem Exsiccator eine prächtig rothe Verbindung, welche auch schon von Quadrat*) bei der Behandlung des Kaliumplatincyanürs mittelst Schwefelsäure beobachtet wurde, der sie jedoch nicht näher untersuchte.

Um die Natur dieses Körpers zu erforschen, liess ich das Baryumplatincyanür unter einem Exsiccator so lange, bis keine Gewichtsabnahme stattfand. Es war zu einem feinen glanzlosen Pulver zerfallen und hatte 5 Procent Wasser verloren. Ich übergoss nun das Pulver in einer Reibschale mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure von der Dichte 1,8, knetete es zu einer gleichförmigen Masse und behandelte diese mit einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Aether, filtrirte, destillirte zu einem Drittel des Volums ab, und brachte die rückständige Flüssigkeit in einer Schale unter dem Exsiccator. Nach einigen Tagen hatten sich schöne, rothe bestimmbare Krystalle gebildet, die aus der Lauge herausgenommen,

*) Schafarik, dies. Journ. LXVI, 385.

rasch auf Fliesspapier unter dem Exsiccator getrocknet werden müssen.

Die Krystalle sind 7—8 Linien lang, ½ Linie dick von prächtig zinnoberrother Farbe, mit blauem Flächenschiller auf den Prismenflächen, die senkrecht auf die Axe aber herrlich zinnoberroth erscheinen. An der Luft nehmen die Krystalle bald das gewöhnliche Aussehen der Platinblausäure an. In Wasser, in Alkohol und einem Gemische von Alkohol und Aether sind sie leicht löslich, gegen kohlensaure Salze verhält sich die Lösung wie eine starke Säure, ja sie ist im Stande mit Chlorammonium erwärmt und befeuchtet Ammoniumplatincyanür zu bilden und Hydrochlor frei zu machen.

Bei 100° C. wird sie gelb und löst sich vollkommen in Wasser, bei 140° C. wird sie weiss, über diese Temperatur zerlegt sie sich anfangs in Platincyanür und noch höher erhitzt in metallisches Platin.

Die Analyse der Verbindung führte zur Formel:

$$HPtCy_2, 5HO.$$

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
H	1	0,508	—	—
Pt	98,7	50,178	50,04	50,043
Cy_2	52	26,436	—	—
5HO	45	22,878	22,89	23,73
	196,7	100,0		

Diese schöne Verbindung ist also nichts anderes als das längst bekannte Wasserstoffplatincyanür, jedoch mit einem geringeren Wassergehalte.

Dies lässt sich schliessen, obwohl der Wassergehalt des gewöhnlichen Wasserstoffplatincyanürs nicht bekannt ist, da unter allen Umständen, welche der gewöhnlichen Säure Wasser entziehen, die rothe entsteht und umgekehrt diese, wenn sie Gelegenheit findet Wasser aufzunehmen, in die gewöhnliche Säure übergeht.

B. Gelbes Magniumplatincyanür mit 6 Aequivalent Wasser.

Es wurde schon mehrfach unter andern auch von Schafarik*) beobachtet, dass unter gewissen Umständen

*) Dies. Journ. LXVI, 385.

aus einer Lösung des Magniumplatincyanürs nicht die herrlichen metallgrünen und rothen, sondern gelbe Krystalle anschiessen. Man sah sie aber immer nur zufällig entstehen und ihre Zusammensetzung war unbekannt.

Setzt man eine heisse, gesättigte, wässerige Lösung des gewöhnlichen Magniumplatincyanürs einer Temperatur, welche 45 bis 50° C. nicht übersteigen darf, aus, so krystallisirt nach einer kurzen Zeit die Verbindung heraus; dasselbe geschieht auch, wenn man eine gesättigte Lösung der gewöhnlichen Verbindung in absolutem Alkohol unter einem Exsiccator stehen lässt.

Am besten ist es, die in einem Becherglase befindliche heisse gesättigte Lösung in einem Luftbade bei der oben angegebenen Temperatur längere Zeit zu erhalten Nachdem eine grössere Menge von Krystallen angeschossen ist, wird die darüber stehende Lauge abgegossen, sie liefert abermals so behandelt wieder Krystalle derselben Art.

Die so erhaltenen gelben Krystalle werden auf einer Unterlage von Papier sogleich in ein Luftbad gebracht, das bereits die Temperatur von 45° C. angenommen hat, worin sie bis zur gänzlichen Trocknung bleiben.

Die Krystalle bilden mehrere Linien lange, 1 Linie breite Blättchen, die eine citronengelbe Farbe besitzen, und im auffallenden Lichte einen blauen Flächenschiller, wie alle gelben Platincyanverbindungen zeigen.

Bei 100° C. werden sie weiss, bei 200° D. orange wie die gewöhnliehe Verbindung; sie sind in Wasser, Alkohol und einem Gemische von Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
Mg	12	5,537	—	6,112	6,024
Pt	98,7	45,547	—	45,5107	45,271
Cy_2	52	23,997	—	—	—
6HO	54	24,919	22,563	22,733	—
	216,7	100			

XLI.

eue Bildungsweise des Kaliumeisencyanids und einer Paracyanverbindung.

Folgende ungewöhnliche Entstehungsweise des Kalium-sencyanids beobachtete L. Playfair (*Quart. Journ. of e Chem. Soc. IX. No. XXXIV, p.* 128):

Wenn Kaliumeisencyanür durch Kalk- oder Barytsalze ›fällt wird, so scheiden sich bekanntlich schwerlösliche ripelsalze aus von der Formel $(2KCy + FeCy) + {}^{Ca}_{Ba}Cy + FeCy)$, aus denen durch Behandlung mit kohlen-urem Ammonia kein analoges lösliches Salz $(2KCy + FeCy)$ $(2NH_4Cy + FeCy)$ entsteht. Wird dies letztere mit fein rtheilten Braunstein gekocht, so bildet sich reichlich aliumeisencyanid, indem Ammoniak entweicht. Wahr-heinlich besteht das in Lösung befindliche Salz aus $_2(N_4H)Cy_3 + FeCy_3$, denn es fällt keine Eisenoxydsalze ehr. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Braunstein rsetzt es sich unter Bildung eines grünen Niederschlags. ugenscheinlich entsteht dies Salz aus dem Tripelsalz ırch Eliminirung von Ammoniak so: $K_2(NH_4)_2Fe_2Cy_6$ und $\ddot{M}n = K_2NH_4Fe_2Cy_6, NH_3, \dot{H}$ u. $\ddot{\bar{M}}n$.

Das der Verf. während der Bereitung der Nitroprusside . dies. Journ. L, 36) die Bildung von Oxamid aus Cyan obachtet hatte $[Cy + 2\dot{H} + C_2O_2NH_2]$, so glaubte er, müsse ıtweder dasselbe oder auch Paracyan entstehen, wenn r Wasserstoff der Blausäure oxydirt werde. Er mischte her gleiche Aequiv. rothes Blutlaugensalz und Kalihy-at und setzte dazu 1 Aequiv. Cyanwasserstoff, in der Er-ırtung dass die Reaction so sein würde: $3KCy + FeCy_3$ d $\dot{K} + HCy = Cy, \dot{H}$ und $2.(2KCy + FeCy)$. Die Lösung ırde gelb, dann roth fast schwarz und während der Ent-cklung von nur wenig Gas schied sich ein röthlich hwarzer Niederschlag aus, am schnellsten, wenn die isung warm und concentrirt war, verdünnte muss man gar bis zum Kochen erhitzen.

Der Niederschlag ist in kaltem Wasser kaum löslich leicht jedoch, wenn dieses Aetznatron oder Kali enthält, durch Zusatz von Säure zur alkalischen Lösung fällt er wieder heraus. Auf diesem Wege kann man ihn von etwas Eisenoxyd reinigen. Das Volumen des feuchten Niederschlags vermindert sich sehr beim Trocknen. Bei 100° verliert er $10^1/_2$ p. C. Wasser und lieferte keine constanten Resultate bei der Analyse. Man erhielt in 100 Th.:

C	40,05	40,24	42,05	42,42	38,92
N	41,62	—	42,78	—	—
H	3,40	3,39	3,32	3,32	3,25
O	14,93	—	11,85	—	—

Es kann also gar keine Rede von Paracyan sein.

Eine gleiche Substanz behauptet der Verf. bei der Behandlung einer Cyankaliumlösung mit Chlorgas erhalten zu haben; die Analyse der durch Lösen in Natron und Fällen durch Salzsäure gereinigten Substanz gab in 100 Th. die Zusammensetzung

C	36,22	35,2	35,20
N	—	42,3	—
H	3,15	3,0	3,03
O	—	19,5	—

In dieser Verbindung nähert sich schon mehr das Verhältniss zwischen C : N dem im Cyan, aber auch der Wasserstoff ist im Ueberschuss zum Sauerstoff.

Weitere Untersuchungen müssen über die Zusammensetzung dieses Zersetzungsproduktes Aufschluss geben.

XLII.
Ueber die Fixation der Farben in der Färberei.

von

Friedrich Kuhlmann.

(Compt. rend. t. XLII. 1856. (N. 15) p. 673 u. (N. 16) p. 711.)

Es ist eine bekannte Annahme, dass die stickstoffhaltigen Körper die Farben viel leichter annehmen als

ickstofffreie Substanzen. Man führt zur Begründung eser Ansicht an, dass die Farben von der Seide und olle leichter als von der Leinfaser aufgenommen werden. der Türkischrothfärberei glaubt man durch die Anwenmg des Schafmistbades die Faser vor dem Färben zu imalisiren und die Kuhmistbäder erzielen, nach der Ancht der Färber, eine ähnliche Wirkung. Diese Ansichten, sbesondere die von dem Kuhmiste werden in neuerer eit von den Chemikern nicht mehr getheilt, nachdem ne Substanzen durch verschiedene Mineralstoffe, insbendere durch das kieselsaure Natron ersetzt und diese örper zur Fixation des Mordants benutzt worden sind.

Ueber die Theorie der Fixation von Farben auf den eweben sind zahlreiche Arbeiten vorhanden. Besonders at Chevreul gezeigt, dass die leichtere oder schwierige ixation bald abhängt von der Natur des Gewebes bald on den Eigenschaften der färbenden Substanzen selbst. m die Annahme einer Animalisation zu prüfen, unterıchte ich das Verhalten einer durch die Aufnahme der lemente von Salpetersäure veränderten Baumwolle oder it andern Worten das Verhalten des Pyroxylins zu den arbstoffen.

Ich bereitete mir zu diesem Zwecke mit der grössten orgfalt eine grosse Quantität Pyroxylin mit Baumwollennd Leinen-Geweben, sowie mit roher Baumwolle. Dabei enutzte ich nach Meynier eine Mischung des Monohyrats der Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure, usch das Pyroxylin mehrmals mit vielem Wasser und kalter hlensaurer Natronlösung aus.

Nachdem auf diese Weise der Einfluss von freier Säure nzlich beseitigt war, wurden mit den stickstoffhaltigen d stickstofffreien Geweben vergleichende Versuche durch ucken und Färben angestellt, welche in der grossen ttundruckerei des Herrn Dietz, nahe bei Brüssel, ausführt wurden. Man präparirte die Gewebe durch folnde Behandlung: die stickstoffhaltigen Gewebe wurden hrend 28 Stunden in kaltes Wasser getaucht, dann ausungen und wieder ausgewaschen, darauf in kochendes

Wasser gebracht, abermals gewaschen, halb ausgetrocknet und dann unter die Druckwalze gebracht.

Es wurden mehrere Beizmittel zugleich auf die veränderte Baumwollen- und Leinfaser, sowie auf die nicht stickstoffhaltigen Gewebe aus diesen Fasern gebracht. Die stickstofffreien Gewebe waren zuvor zur Entfernung aller fremden Stoffe während 3 Stunden in einer schwachen Lösung von kohlens. Natron gekocht, und nach dem Waschen durch sehr verdünnte Schwefelsäure gezogen worden, wurden dann abermals gewaschen, darauf halb getrocknet und dann unter die Walze gegeben.

Das Bedrucken der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Gewebe wurde gleichzeitig mit folgenden Mordants vorgenommen:

Schwarz	Holzessigsaures Eisen von 7° Baumé, verdickt mit Stärke.
Braunroth	2 Theile essigs. Eisen von 10° B. 1 Theil essigs. Thonerde ven 8° B. verdickt mit Stärke.
Roth	Essigs. Thonerde von 8° B. verdickt mit löslicher Stärke.
Violet	Essigs. Eisen von 1° B. verdickt mit löslicher Stärke.
Lila	Essigs. Eisen von $^1/_2$° B. verdickt mit löslicher Stärke.
	Abkochung von Catechu mit Essigsäure. Ein wenig salpetersaures Kupferoxyd.

Nach dem Bedrucken blieben die Gewebe während [illegible] Tagen in einem kalten Zimmer, und 1 Tag in einem warmen Zimmer, um die Beizen vollkommen zu oxydiren.

Es wurde bei 70° degummirt, während 10 Minuten in einem Kuhmist- und Kreidebade, die Gewebe gut gereinigt, dann nochmals in demselben Bad, bei derselben Temperatur und durch Abspülen gereinigt.

Alle wurden mit Garancin gefärbt in einem Bade von schwach angesäuertem Flusswasser, dessen Temperatur anfangs 35° C. war, die aber in Verlauf von 3 Stunden allmählich auf 85° erhöht wurde. Nach vollständigen Auswaschen wurden die gefärbten Zeuge getrocknet darauf

ie gefärbten Proben in 2 Theilen getheilt und die eine älfte durch Chlorkalk gebleicht.

Es ergaben sich folgende Resultate.

Die stickstoffhaltigen Gewebe blieben im Vergleich ı den stickstofffreien Geweben blässer, trotz des grossen eberschusses an Farbstoff. Das stickstoffhaltige Gewebe heint, obwohl es schwieriger Beize aufnimmt, die Eigenhaft zu besitzen sich mit einem Theile des Farbstoffs hne Vermittlung der Beize verbinden zu können, wodurch s eine gelbliche Farbe annimmt, die selbst nach der Beandlung mit Chlorkalk nicht verschwindet.

Um mich von der Richtigkeit dieser Resultate zu überugen und um hauptsächlich sicher zu sein, dass nicht otz aller Waschung freie Säure in den Geweben gebliеn war, legte ich dieselben nochmals während 24 Stunden ein lauwarmes und verdünntes Sodabad, wusch sie darıf mehrmals und wiederholte damit, nachdem sie geocknet waren, obige Versuche.

Nach dem Eintauchen in die Mordants liess ich diese ewebe 8 Tage lang in dem Fixirungs-Raume. Das Demmiren und das Färben wurde darauf wie oben behrieben vorgenommen. Und auch in diesem Falle erelt ich ganz dieselben Resultate.

Ein anderer Theil der Baumwolle und des Leinen urde in der Wärme mit essigsaurem Eisenoxyd behandelt d dann durch ein Gallusbad genommen. Die stickstoffltigen Gewebe nehmen im Vergleich zu den unveränderı Geweben nur eine sehr blasse Farbe an.

Ferner wurde rohe Baumwolle mit Berlinerblau gebt und auch hier nahm die veränderte Faser im Vereich zur unveränderten nur eine sehr blasse Farbe an. eselben Resultate erhielt ich mit der rohen Wolle, als ı das Garancin durch Fernambukholz ersetzte.

Neuere Untersuchungen Béchamp's haben gezeigt, ss aus dem Pyroxylin wieder unveränderte Baumwolle halten werden kann. Ich habe versucht ob die Faser durch auch wieder ihre Fähigkeit Farben aufzunehmen angt.

Béchamp*) kochte bekanntlich das Pyroxylin längere Zeit in einer Lösung von Eisenchlorür und entfernte nach dem Kochen das entstandene Eisenoxyd durch Waschen mit Salzsäure.

Vergleichende Versuche zeigten mir bald, dass die auf diese Weise regenerirte Baumwolle die Eigenschaft Farbe aufzunehmen wenigstens gröstentheils wieder erhält.

Meine Ansicht über die Unfähigkeit der stickstoffhaltigen Baumwolle zur Farbenaufnahme wurde endlich ferner begründet durch zufällig entdeckte Thatsachen, welche ich sogleich beschreiben werde.

Von meinen ersten Versuchen im Januar 1853 war mir eine grosse Quantität Pyroxylingewebe übrig geblieben. Dieses war zusammengerollt in einem Gefässe aufbewahrt, welches eine weite Oeffnung hatte, die mit einem Korkstöpsel verschlossen war. Nach ungefähr 2 Monaten sah ich, dass das Gefäss Dämpfe von salpetriger Säure enthielt und der Stöpsel von Salpetersäure angegriffen war.

Ein seit derselben Zeit aufbewahrtes gefärbtes Pyroxylin hatte keine Veränderung erlitten. Woher kam also diese freiwillige Zersetzung? Zur Beantwortung dieser Frage stellte ich folgende Versuche mit auf diese Weise veränderten Pyroxylin an. Es ward mit sehr viel Wasser gewaschen, war stark angegriffen und leicht zerreissbar, seine Entzündlichkeit war bedeutend verringert.

H. Wurtz machte verschiedene Analysen von solchen Pyroxylin und erhielt dabei folgende Resultate:

1) 0,4795 Grm. im Vacuo bei 110° getrockneter Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5495 Kohlensäure und 0,176 Wasser.

2) 0,416 Grm. in Vacuo bei 100° getrocknet gaben mit Kupferoxyd verbrannt 27,75 C. C. Stickstoff bei 9° C. und 0,7603 M. Barometerstand.

Diese Zahlen geben auf 100 Th. berechnet:

Kohlenstoff	31,25
Wasserstoff	4,08
Stickstoff	7,88

*) D. J. LXVIII, 51.

Vergleicht man damit die Analysen der Schiessbaumwolle, in denen gefunden wurden:

	(Domente u. Ménard.)	(Béchamp.)	
Kohlenstoff	28,5	28,5	27,9
Wasserstoff	3,5	3,5	3,5
Stickstoff	11,6	10,5	11,1

so ergiebt sich, dass das veränderte Pyroxylin ungefähr $^{1}/_{3}$ weniger Salpetersäure enthält als die unveränderte Schiessbaumwolle.

Zum Vergleich wurden ein auf diese Weise verändertes Pyroxylin, Schiessbaumwolle und reine Baumwolle nach dem Beizen mit essigsaurer Thonerde mittelst Garancin und Brasilienholz gefärbt. Es stellte sich dabei heraus, dass solches verändertes Pyroxylin die Farbe nicht nur leichter aufnimmt als Schiessbaumwolle, sondern dass man damit sogar viel sattere und glänzendere Farben erhält als unter gleichen Umständen mit reiner Baumwolle.

Auf die Beobachtung hin, dass man mittelst essigsaurer Thonerde und Brasilienholz der Baumwolle eine fast scharlachrothe Farbe ertheilen kann, unternahm ich eine Reihe von Versuchen, eine nitrirte Baumwolle künstlich darzustellen, die ebenso energische Verwandschaft zu den Farben besässe als das so eben beschriebene theilweise zersetzte Pyroxylin.

Ich habe mich auf das Bestimmteste überzeugt, dass in der durch Zersetzung von Pyroxylin erhaltenen Baumwolle die Elemente der Untersalpetersäure in chemischer Verbindung mit der Cellulose zurückgeblieben waren, jedoch nicht in so inniger Verbindung als sich am Pyroxylin bei der Behandlung mit Eisenoxydulsalzen zeigt.

Unterwirft man bei geringer Wärme zersetztes und unverändertes Pyroxylin der Einwirkung einer Eisenvitriollösung, so färbt sich das zersetzte Pyroxylin in sehr kurzer Zeit chamois-gelb, während frisches Pyroxylin viel weniger Eisenoxyd aufnimmt als dies unter demselben Verhältnisse von gewöhnlicher Baumwolle geschieht. Zieht man die Wolle durch ein schwach angesäuertes Bad von Ferrocyankalium, um das Eisenoxyd in Berlinerblau umzuwandeln, so bemerkt man dieselben Verschiedenheiten in den Far-

ben. Das, eines Theils seiner Untersalpetersäure beraubte Pyroxylin verliert also nicht nur die Unfähigkeit Beizen und Farben zu absorbiren, sondern besitzt sogar eine bedeutend grössere Fähigkeit sich damit zu verbinden als die stickstofffreie Baumwolle.

Bei einer weitern Reihe von Versuchen ersetzte ich das freiwillig veränderte Pyroxylin durch Baumwollenzeuge, welche vor dem Beizen während längerer oder kürzerer Zeit in Salpetersäure von verschiedenen Concentrationsgraden oder in veränderliche Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure getaucht worden waren. Die Resultate dieser Versuche waren sehr merkwürdig. Essigsaure Thonerde und Brasilienholz giebt auf reiner Baumwolle eine violett-rothe Farbe; taucht man aber die Baumwolle, während 20 Minuten in Salpetersäure von 34° B., wäscht mit viel Wasser, zieht dann durch eine schwache Lösung von kohlensaurem Natron, beizt und färbt dann wie oben, so erhält man ein Roth, welches viel satter und viel weniger violett ist, als das der nicht mit Säuren behandelten Baumwolle. Dieses Resultat bestätigte sich durch wiederholte Versuche.

Die Baumwolle verlor selbst bei einem halbstündigen Eintauchen in die Salpetersäure, welche mit ihren doppelten Volumen Wasser verdünnt war, nicht an ihrer Festigkeit.

Folgender vergleichender Versuch, ist wegen seiner Resultate der bemerkenswertheste:

N. 1. Baumwolle, nicht mit Säuren behandelt.

N. 2. Baumwolle, während 5 Minuten in eine Mischung von 2 Vol. Salpetersäure von 34° B. und 1 Vol. Schwefelsäure von 68° B. getaucht. (Auch zu dem folgenden Versuche Säuren von derselben Concentration.)

N. 3. Baumwolle, (2 Minuten in einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Schwefelsäure.)

N. 4. Baumwolle, 20 Minuten in einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure.)

N. 5. Baumwolle, 20 Minuten in einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure, 2 Vol. Schwefelsäure und ½ Vol. Wasser.)

Nach dem sauren Bade wurden die Gewebe mit viel
asser gewaschen, dann durch Sodalösung gezogen, wieder
waschen und darauf mit essigsaurer Thonerde gebeizt.
efärbt wurde in einer Abkochung von Brasilienholz.

Die erhaltenen Farben waren folgende, bei:

N. 1. Blass violettroth.

N. 2. Weniger violettroth, aber noch ziemlich blass.

N. 3. Eine sattere und lebhaftere Farbe.

N. 4. Ein viel dunkleres Ponceauroth, der mit zer-
tztem Pyroxylin erhaltenen Farbe ziemlich ähnlich.

N. 5. endlich nahm eine prachtvoll dunkelrothe
rbe an, die schönste Nuance welche ich erhalten
be. Der Versuch N. 5 wurde mit einem stärkeren
rbebade, unter sonst gleichen Umständen, wiederholt,
ward eine so dunkelrothe Farbe erhalten, dass sie
aun erschien.

Bei mehrmaliger Wiederholung aller dieser Versuche
urden stets dieselben Resultate erhalten.

Aus Obigem folgt augenscheinlich, dass eine Mischung
n Salpeter- und Schwefelsäure Farben giebt, welche sich
m Scharlachroth näherten, und dass eine Mischung von
Vol. Salpetersäure von 34° B., 2 Volum Schwefelsäure
n 66° und $^1/_2$ Vol. Wasser die besten Resultate giebt.

Endlich stellte ich mit Cochenille und Orseille einige
rgleichende Versuche an, obwohl diese nicht allgemein
wendbar in der Baumwollenfärberei sind. Die Beize war
ch hier essigsaure Thonerde.

Nach dem Eintauchen der Baumwolle während 20 Mi-
ten in reine Salpetersäure oder in ein Gemisch von
Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Schwefelsäure erhält man
t Cochenille ein blasses Nelkenbraun, wenig verschieden
n demjenigen, welches man ohne Anwendung von Säure
hält.

Taucht man das Gewebe während 20 Minuten in ein
misch aus 1 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Schwefelsäure
erhält man eine noch viel dunklere Farbe.

Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Vol. Salpeter-
ure und 2 Vol. Schwefelsäure erhält man eine Nelken-

farbe von mindestens doppelter Intensität gegen den vorigen Versuch.

Diese Resultate stimmen mit den beim Färben mit Brasilienholz erhaltenen ziemlich überein. Mit dem letzten Säuregemisch erhält man auf Baumwolle auch mit Orseille eine ziemlich gesättigte Farbe.

Schliesslich machte ich auch noch mit dem Garancin in dieser Hinsicht Versuche.

Nach einem Bade der Baumwolle in reiner Salpetersäure erhielt man einen etwas gelberen, aber nicht dunkleren Ton, als der ohne Behandlung mit Salpetersäure. 2 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Schwefelsäure gaben einen ähnlichen, aber dunkleren Ton als den vorigen. 1 Vol. Salpetersäure von 34° B. und 1 Vol. Schwefelsäure gaben eine sehr schöne rothbraune Farbe, ähnlich dem Türkisch-Roth vor dem Aviviren. Durch 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure erhält man dieselbe Farbenintensität, nur von mehr orangerothem Ton. Bleibt endlich die Baumwolle 20 Minuten mit der Mischung von 1 Vol. Salpetersäure, 2 Vol. Schwefelsäure und 1/2 Vol. Wasser in Berührung, so erhält man ein sehr lebhaftes Roth, aber viel dunkler als das vorige.

Alle diese mit Schiessbaumwolle gemachten Versuche wiederholte ich mit Wolle, Seide, Federn und Haaren, indem ich diese Stoffe vor dem Färben und Beizen auf dieselbe Weise mit Säuren behandelte und erhielt auch hier sehr bemerkenswerthe Resultate in Bezug auf Intensität und Reichthum der Farbe. Bei Anwendung einer mit ihrem 5fachen Vol. Wasser verdünnten Salpetersäure ist der Effect schon recht deutlich.

Da durch Behandlung mit concentrirten Säuren die Fäden oder Gewebe, insbesondere die der Baumwolle und die des Leinen bemerklich angegriffen werden, diese Behandlung also in der Praxis keine allgemeine Anwendung wird finden können, so suchte ich verschiedene stickstoffhaltige Körper, welche sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf gewisse organische Stoffe bilden, auf diese Fasern oder Gewebe zu fixiren um die Affinität der letzteren zu den Farbstoffen zu vergrössern.

So giebt die Pikrinsäure, welche sich auf Baumwolle mit einer Thonerdebeize nicht fixiren lässt, eine sehr gesättigte Farbe, wenn die Baumwolle nitrirt war. In dem Falle wirkte diese Säure als Farbstoff, sie wirkt aber auch wie eine Beize, besonders wenn man zusammengesetzte Farben hervorbringen will, indem man entweder pikrinsaure Bäder gibt nach der Anwendung gewöhnlicher Beizen, oder indem man diese Säure in verschiedenen Verhältnissen mit dem Farbstoffe in dem Farbebade mischt. Die so zusammengesetzten Farben sind sehr lebhaft, sind aber nur zum Färben von Wolle und Seide anwendbar, da bei Baumwolle die fixirte Pikrinsäure mit der Zeit auf den Farbstoff reagirt, ihn im Allgemeinen stark angreift, bleicht oder gelblich färbt.

Uebrigens ist daran zu erinnern, dass die Salpetersäure mit der Baumwolle eine Verbindung bildet, welche ihre Verbrennlichkeit erhöht.

Für die Theorie der Färberei haben die Resultate meiner Versuche eine Thatsache ausser Zweifel gesetzt. Obgleich man die Fixation der Farben nicht von einem constanten Principe abhängig machen kann, demjenigen z. B. welches einzig auf der Zusammensetzung des zu färbenden Körpers beruht, wenn auch oft, wie Chevreul gezeigt hat, diese Fähigkeit von speciellen Eigenschaften der Farbstoffe selbst herrührt, welche sich leichter auf dem einen oder dem andern Zeuge fixiren lassen, so kann man doch nach meinen Versuchen annehmen, dass die chemische Zusammensetzung des zu färbenden Körpers von dem grössten Einflusse auf diese Fixation ist; dass beim Färben die wahre chemische Verbindung entsteht und dass die Einwirkung der Capillarität und der besondern Structur der fasrigen Substanz nur eine secundäre ist.

XLIV.
Ueber das Sulphobenzid.

Das von Mitscherlich entdeckte Sulphobenzid hat H. Gericke (Ann. der Chem. und Pharm. XCVIII, 389) zum Ausgangspunkt einer Untersuchung genommen, von deren Resultat er bis jetzt Nachstehendes mittheilt.

Die von Mitscherlich aufgestellte Formel glaubt der Verf., wie es auch schon Gerhardt gethan, verdoppeln zu müssen, aber in anderer Art als Gerhardt, er hält es nämlich für ein sogenanntes doppelatomiges Radical $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5SO_2\\ C_{12}H_5SO_2\end{matrix}\right\}$, weil es mit Kali sich nicht in sulphophenylsaures Kali und Benzin zerlegen lässt, was es nach Gerhards Formel $\left.C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_5}{C_{12}H_5}S_2O_4\right\}$ thun müsste.

Mit rauchender Salpetersäure behandelt liefert das Sulphobenzid eine durch Wasser fällbare gelbe Substanz, die durch heissen Weingeist in zwei Nitroverbindungen zerlegbar ist.

Das *Nitrosulphobenzid* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5SO_2\\ C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{NO_4}SO_2\end{matrix}\right\}$ löst sich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich nach dem Erkalten als gelbe weiche Masse aus, in der Kälte erhärtend, bei freiwilligem Verdunsten der Lösung bilden sich undeutliche Krystalle, die in Aether, nicht in Wasser löslich sind, bei 90—92° schmelzen, bei 250° sich zersetzen.

Das *Binitrosulphobenzid* $\begin{matrix}C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{NO_4}SO_2\\ C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{NO_4}SO_2\end{matrix}$ wird reichlicher erhalten bei Behandlung des Sulphobenzids mit Schwefel-Salpetersäure. Die aus heissem Weingeist erhaltenen seidenglänzenden Krystalle schmelzen bei 164°, sublimiren bei 320° unzersetzt und lösen sich in Alkohol und Aether schwer auf.

Schwefelammonium wandelt beide Nitroverbindungen n Basen um, von denen das

Amidosulphobenzid $C_{24}{}^{H_9}_{NH_2}S_2O_4$ aus der salzsauren Lösung lurch Kali abgeschieden in vierseitigen Prismen erhalten wird, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer n kaltem Wasser. Die salzsaure Verbindung der Base stellt wohlausgebildete Prismen dar, die bei 90° schmelzen, n Wasser und Alkohol sich lösen und mit Platinchlorid n concentrirter Lösung einen gelblich braunen Niederschlag $C_{24}{}^{H_9}_{NH_2}S_2O_4HCl + PtCl_2$ geben.

Das *Biamidosulphobenzid* $C_{24}{}^{H_8}_{(NH_2)_2}S_2O_4$ scheidet sich aus ler salpetersauren Lösung bei Zusatz von Kali als gelblich weisser Niederschlag aus, der bald braun wird, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser sich löst und in vierseitigen Prismen krystallisirt. Die salzsaure Verbindung $C_{24}{}^{H_8}_{(NH_2)_2}S_2O_42HCl$ krystallisirt und giebt mit Platinchlorid einen braunrothen Niederschlag $C_{24}{}^{H_8}_{(NH_2)_2}S_2O_42.HCl + PtCl_2$.

XLV.

Eine neue Zuckerart aus den Früchten von *Phaseolus vulgar.*

Als Dr. H. Vohl den Zuckergehalt einiger frischen Gemüse ermitteln wollte, fand er, dass der Saft der unreifen Bohnen nach vollendeter Gährung seinen süssen Geschmack nicht verloren hatte und er vermuthete daher, dass Mannit anwesend sei. (Ann. der Chem. und Pharm. XCIX, 125.). Um diesen zu gewinnen, wurden geschabte Bohnen gedämpft und abgepresst, der braune Saft mit Hefe versetzt und nach beendigter Gährung mit Kreide oder Soda gesättigt, eingedampft.

Aus dem im Wasserbade erhaltenen Syrup zog 80procentiger Weingeist eine Substanz aus, die aus der Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirend viel Aehnlichkeit mit Mannit hatte; aber nach Reinigung mit Thierkohle und wiederholten Umkrystallisiren sich äusserlich wohl von dem Mannit unterschied:

Die wasserhellen concentrisch gruppirten Tafeln von süssem Geschmack lösten sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol schwer oder gar nicht in absolutem Alhohol und Aether. Sie verlieren in trockner Luft Wasser, werden matt, und schwerer löslich in Wasser, nehmen aber nach der Lösung beim Krystallisiren ihr Wasser wieder auf. Beim Erhitzen verknistern sie, schmelzen bei 150—160° C. zu einem farblosen krystallinisch erstarrenden Liquidum, welches bei 290°—300° C. zu sieden beginnt; dabei verbreiten sie brenzliche Dämpfe vom Geruch nach verbranntem Zucker und der Dampf brennt mit leuchtender nicht russender Flamme. Die Kohle hinterlässt keine Asche. Mit Natronkalk geglüht entweicht kein Ammoniak.

Die Lösung der Substanz giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kalilauge eine lasurblaue Flüssigkeit, aus welcher sich selbst beim Kochen kein Kupferoxydul ausscheidet.

Bei 100° verlieren die Krystalle 16,5 p. C. Wasser und bestehen dann aus

		Berechnet.	Formel.
C	41,0475	41,042	$C_{21}H_{21}O_{20}$
H	6,8649	6,840	
O	52,0876	52,118	

Zufolge der Verschiedenheit in der Zusammensetzung vom Mannit oder der Aehnlichkeit mit demselben in gewissen Eigenschaften hat der Verf. diese neue, süsse, krystallisirbare Substanz, aus *Phaseolus* stammend, mit dem Namen *Phaseomannit* belegt.

Derselbe löst sich ohne Schwärzung in kalter concentrirter Schwefelsäure, eben so in kalter concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure fällt aus letzterer Lösung weisse Flocken. Mit Salpetersäure erwärmt giebt er Oxalsäure.

Innerlich genommen wirkt Phaseomannit ziemlich stark purgirend. Die Bohnen enthalten davon am reichlichsten, wenn die Saamen noch wenig ausgebildet sind; mit Entwicklung des Stärkemehls verschwindet der Phaseomannit.

XLVI.

Ueber den Zustand des vom Blut absorbirten Sauerstoffs während des Athmens.

Im Gegensatz zu Magnus' Annahme, dass die während der Respiration ins Blut aufgenommenen Gase mit den Bestandtheilen des Bluts keine chemischen Verbindungen eingehen, sondern nur mit ihnen gemengt circuliren, hat G. Harley behauptet, dass der Sauerstoff in chemische Verbindung übergehe (*Chem. Gaz.* 1856. No. 326, p. 196). Er stützt diese Behauptung auf Versuche, die er mit frischem Ochsenblut oder Kalbsblut anstellte; das Blut wurde, entweder unversehrt oder seines Fibrins beraubt, mit Luft gesättigt und dann in geschlossenen graduirten Glasröhren, gut verkorkt, mit seinem gleichen Raumtheil Luft 24 Stunden lang bei mässiger Temperatur in Berührung gelassen. Die innige Berührung wurde durch häufiges Schütteln des Röhreninhalts bewerkstelligt und nach abgelaufener Zeit untersuchte man die Zusammensetzung der angewandten Luft nach Bunsen's Methode. In nachstehender Tabelle geben wir die Resultate der Untersuchung, welche dafür sprechen, dass Sauerstoff verschwindet und statt dessen Kohlensäure auftritt und zwar mehr Sauerstoff fehlt, als der vorhandenen Kohlensäure entspricht. Daraus lässt sich schliessen, dass der übrige Sauerstoff irgend einen Bestandtheil des Bluts oxydirt hat, ohne damit ein Gas zu liefern oder dieses letztere ist, wenn gebildet, im Blut absorbirt geblieben.

Wir bemerken, dass sich aus der oben angeführten Quelle keine Einsicht in das vom Verf. bei seiner Untersuchung befolgte Verfahren gewinnen lässt und keine Versicherung des Experimentators zu finden ist, dass er sich nach jedem Versuche von der Nichtfäulniss des dem Versuche unterworfenen Bluts überzeugt habe. Denn 24 Stunden langes Verweilen in mässiger (?) Temperatur erregt für die Quelle der entwickelten Kohlensäure den Verdacht beginnender Fäulniss.

Es enthielt die Luft in Berührung

	mit Ochsenblut		mit entfaserstofftem Kalbsblut		Zusammens. der angewend. Luft.
Sauerstoff	10,42	15,47	11,33	17,29	20,96
Kohlensäure	5,05		5,96		0,002
Stickstoff	84,53		82,71		79,038

Eine Reihe ganz auf gleiche Art angestellter Versuche lieferten ein ähnliches Resultat und der Verf. sucht nun zu ermitteln, welcher der organischen Bestandtheile des Bluts den Sauerstoff aufnehme.

Es wurde frisches, mit Wasser befeuchtetes und mit Sauerstoff gesättigtes Fibrin mit dem achtfachen Volum Luft 24 Stunden bei 20—25° C. erhalten; darauf bestand die Luft aus:

Sauerstoff	6,81	p. C.
Kohlensäure	11,17	„
Stickstoff	82,02	„

Da das Serum sich nicht lange Zeit in uncoagulirter Gestalt erhalten liess, wurde Hühnereiweiss, zuvor mit Sauerstoffgas gesättigt, mit einem gleichen Volum Luft bei 36° C. eine Zeit lang in Berührung gelassen, die Luft bestand alsdann aus:

Sauerstoff	17,05
Kohlensäure	2,09
Stickstoff	80,86

Ganz analoge Versuche mit Serum und mit Blutcoagulum gaben eine Zusammensetzung der Luft:

	Beim Serum.	Beim Blutcoagulum.
Sauerstoff	16,74	8,57
Kohlensäure	2,30	7,29
Stickstoff	80,96	84,14

Demnach wird das Fibrin viel stärker von dem Sauerstoff afficirt, als das reine Albumin oder das Serum und um zu erfahren, ob im Blutcoagulum etwa das Hämatin eine so bedeutende Wirkung ausübe, wurde etwas nach Verdeil's Vorschrift bereitetes Hämatin mit 1000 Vol. Luft einige Minuten lang in Berührung gelassen; die Luft enthielt darnach:

Sauerstoff	16,01
Kohlensäure	3,80
Stickstoff	80,19

Hieraus schliesst der Verf., dass seine früher ausgesprochene Ansicht (s. dies. Journ. LXIV, 264) richtig sei, dass nämlich die Farbstoffe in der pflanzlichen und thierischen Oeconomie von der höchsten Wichtigkeit für die Respiration seien, indem sie Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben.

XLVII.
Notizen.

1) *Krystallformen einiger chemischer Verbindungen.*

Aus einer Mittheilung Dr. W. Keferstein's (Pogg. Ann. XCIV, p. 275) entnehmen wir nachstehende Angaben der Krystallformen einiger chemischen Verbindungen, indem wir rücksichtlich der speciellen Resultate der Messungen auf das Original verweisen. Die krystallographischen Bezeichnungen sind nach Naumann angegeben.

1. *Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak* $\ddot{\overline{U}}\ddot{C} + \dot{N}H_4\ddot{C}$.

Die Krystalle, stets nur an einem Ende vollständig ausgebildet, haben citronen- bis pomeranzengelbe Farbe, Glasglanz, muschligen Bruch, Härte = 3, sind *monoklinoëdrsich* und spaltbar nach oP. Es sind 12 Messungen an 16 verschiedenen Krystallen von 3—4 Millim. Länge angestellt. Axenverhältniss: a : b : c = 0,8441 : 0,9633 : 1

2. *Molybdänsaures Ammoniak*, $\dot{N}H_4\dddot{M}o$.

Die Krystalle hatten Glas- bis Diamantglanz, waren farblos oder weiss, röthlich, meergrün, *monoklinoëdrisch*, nach ($\infty P\infty$) . c . höchst vollkommen spaltbar, unvollkommen nach oP und $\infty P\infty$. Es sind 9 Messungen an 10 verschiedenen Exemplaren von 5—10 Millim. Länge ausgeführt. Nach der Beschreibung der Krystalle scheint der Verf. das Salz $\dot{N}H_4\dddot{M}o_2 + \dot{N}H_4\dddot{M}o_3 + 3\dot{H}$ vor sich gehabt zu haben, welches Berzelius früher als $\dot{N}H_4\dddot{M}o$ ansah. Da indessen nach Struve und Svanberg auch $\dot{N}H_4\dddot{M}o$ in kleinen Prismen zu erhalten ist, so wäre es wünschenswerth gewesen, wenn der Verf. die Darstellungsmethode seines untersuchten Salzes angegeben hätte. Axenverhältniss a : b : c = 0,4678 : 0,5764 = 1.

3. *Milchsaures Zinkoxyd*, $\dot{Z}n\bar{L} + 3\dot{H}$.

Die etwa 10 Millim. langen Krystalle hatten Glas- bis Fettglanz. Härte etwas über 3, muschligen Bruch, keine deutliche Spaltbarkeit. Acht Messungen zeigten, dass sie dem *rhombischen* (zweigliedrigen) System angehören, obwohl ihr äusseres Ansehen ganz monoklinoëdrisch ist. Die Flächen $\infty\bar{P}\infty$ und $\infty\bar{P}2$ sind der Axe parallel stark gestreift. Axenverhältniss a : b : c = 0,5125 : 1,0113 : 1. Die von C. Schmidt und Schabus mitgetheilten mikroskopischen Messungen dieser Krystalle stimmen nicht mit denen des Verf. überein.

4. *Ammonium-Iridium-Sesquichlorür*, $IrCl_3 + 3NH_4Cl + 3\dot{H}$.

Die 3—5 Millim. langen Krystalle waren dunkel cochenilleroth und durchscheinend, hatten muschligen Bruch, keine deutliche Spaltbarkeit, Glas- bis Metallglanz, Härte = 2 und sind *rhombisch*. Axenverhältniss a : b : c = 0,5661 : 1,1430 : 1.

5. *Ammonium-Rhodium-Sesquichlorür*, $RCl_3 + 3NH_4Cl + 3\dot{H}$.

Die braunrothen Krystalle haben cochenillerothen Strich, Glasglanz, Härte = 1,5, muschligen Bruch und sind mit *den vorigen isomorph*. Es wurden an vier bis 8

fillim. langen schlecht spiegelnden Krystallen zwei Messungen ausgeführt, die das Axenverhältniss a : b : c = 5716 : 1,1606 : 1 herausstellten. Die Krystalle sind nach P etwas spaltbar, die ∞P Flächen parallel der Axe gereift.

6. *Rhodiumchlorid-Ammoniak*, $RCl_3 + 5NH_3$.

Die citronengelben glasglänzenden Krystalle von kaum 5 Millim. Länge gehörten dem *rhombischen* System an und zeigten das Axenverhältniss a : b : c = 0,9362 : 1,5730 : 1.

Die unter 4. 5. 6. angeführten Verbindungen stammen von Prof. Claus in Dorpat her.

7. *Cyanbaryumpalladium.*

Die farblosen glasglänzenden Krystalle hatten muschligen Bruch und bis 15 Millim. Länge. Drei Messungen zeigten, dass sie *monoklinoëdrisch* sind. Axenverhältniss a : b : c = 0,4857 : 0,8534 : 1. Nach oP sind sie unvollkommen spaltbar.

8. *Jodtellurmethyl.*

Die kirschrothen Krystalle hatten Diamantglanz, splittrigen Bruch, orangefarbigen Strich, 1—2 Mm. Länge und schön spiegelnde Flächen. Acht Messungen zufolge sind sie *monoklin.* mit dem Axenverhältniss a : b c = 1,7320 : 1,6000 : 1.

9. *Cyanursäurehydrat.*

Die farblosen glasglänzenden Krystalle von höchstens 1,5 Millim. Länge waren *monoklinoëdrisch* und bestanden nur aus Flächen ∞P und oP.

10. *Hippursäure.*

Diese sonst schon krystallographisch bekannte Verbindung hat der Verf. mit in das Bereich seiner Messungen gezogen, weil an mehren der 2 — 4 Millim. langen und 1—2 Millim. breiten Krystalle die sonst nicht beschriebene Grundpyramide in bedeutender Ausdehnung vorkommt. Die Krystalle sind hohl.

11. *Alloxansäure.*

Die [illegible] Zersetzung des alloxansauren Baryts [illegible] während des Erkaltens ausgeschi
Krystalle waren 3—4 Millim. lang, farblos, glas-
[illegible] und von Härte = 2. Sie sind *triklin*
Axenverhältniss a : b : c = 2,234 : 3,316 : 1.

12. *Wasserfreies Alloxan.*

Die etwa 6 Millim. grossen Krystalle waren lill
glasglänzend, auf der Spaltungsfläche perlmuttergl
Härte = 2. Sie färben die Haut zinnoberroth
theilen ihr einen widrigen metallischen Geruch. K
system *[illegible]*. Axenverhältniss a : b : c =
1,1655 : 1. Nach oP vollkommen spaltbar.

13. *Glykokoll.*

Kurze, schwach gelbliche, durchsichtige Prisn
monoklinoëdrischen Systems. Sie sind aus Hippursäu
gestellt, 2—4 Millim. lang, nach ∞P∞ ausgez
spaltbar und etwas über 2 hart.

14. *Allantoin.*

Die schwach gelblichen, 5—6 Millim. langen
[illegible] Krystalle sind glas- bis diamantglänzend
verhältniss a : b : c = 1,4171 : 1,5570 : 1.

15. *Rhodallin.* $C_8H_8N_2S_2$ (Thiosinnamin).

Die farblosen, glasglänzenden Krystalle von f
nigem bis muschligem Bruch sind bekanntlich *rh*
Prismen. Axenverhältniss a : b : c = 1,0100 : 2
1 oder 0,4959 : 1 : 0,4910.

16. *Codnin* (? soll wohl heissen Codeïn).

Die farblosen glasglänzenden Krystalle sind *rho*
Prismen mit dem Axenverhältniss a : b : c = 0,
1,0379 : 1 oder 0,8295 : 1 : 0,9634; spaltbar nach c

17. *Amygdalin*, wasserhaltiges.

ie etwa 10 Millim. langen *rhombischen* Krystalle mit gebogenen Flächen sind nach ∞P̆∞ ausgezeichnet r und hier perlmutterglänzend, sonst glasglänzend, P unvollkommen spaltbar.

18. *Kreatin.*

asserklare, glasglänzende, etwa 4 Millim. lange *mo-ëdrische* Krystalle, mit dem Axenverhältniss a : b : c 150 : 2,3894 : 1, nach oP vollkommen spaltbar. Für m Heintz vermuthete Isomorphie mit Kreatinin en des Verf. Messungen nicht.

19. *Kaliumplatinsulphocyanid*, KCy + PtC̈y₂.

amantglänzende, carminrothe, sechsseitige Blättchen, schnitte eines *regulären Oktaëders* sind. Es wurde alz durch Auflösen von Platinsalmiak in heisser nkaliumlösung und Erkaltenlassen gewonnen.

ersuchung eines auf der Insel Oesel gefallenen Meteorsteins.

m 11. Mai 1855 fiel am Ostufer der Bai von Piddul m Krongute Mustelhof ein Meteorit, dessen Bruch- etwa 12 Pfund wogen. Der Stein hatte eine 0,5 '5 Millim. dicke Rinde, die Körnchen metallischen einschloss. Die innere Masse war meist heller und fest und hart oder dunkel blaugrau und dann bröck- sie schloss eine Menge silberglänzender Körnchen ickeleisen, gelbe Punkte und Körner von Schwefel- und schwarze Körnchen, ein Gemenge mehrer Mi- en, ein; endlich kugelige Ausscheidungen, dichter, und feinkörniger als die übrige Grundmasse. Göbel d. Chem. u. Pharm. XCVIII, No. 3.)

ie gepulverte Grundmasse bestand nach Behandlung m Magnet und Schlämmen aus einem weissen krys- chen Mineral von 3,688 spec. Gewicht bei 17° und ich durch Säuren in einen löslichen und unlöslichen

Antheil zerlegen, von denen ersterer Olivin war, letzterer zwei Silicate enthielt, nämlich Labrador und Hornblende oder Oligoklas und Augit.

Die Analyse ergab in 100 Theilen als Gesammtzusammensetzung:

Nickeleisen		12,75
Schwefeleisen		5,84
Unlösl. Chromeisen u. Zinnerz		0,44
Lösliches Chromeisen		0,69
Phosphoreisen		0,27
Olivin		41,13
Labrador		6,13
Hornblende		32,75
oder: Oligoklas	7,70	
Augit	31,18	

Der magnetische Antheil betrug 13,07 p. C. und bestand aus:

12,75 Nickeleisen,
0,25 Schwefeleisen,
0,04 unlösliches Chromeisen,
0,01 lösliches „
0,01 Phosphoreisen und Zinn.

Der in Salzsäure lösliche Antheil des nicht magnetischen Rückstandes betrug 46,86 p. C. und enthielt:

41,13 Olivin,
5,59 Schwefeleisen,
0,11 Chromeisen,
0,03 Phosphoreisen.

Der in Salzsäure unlösliche Theil, 40,08 p. C., enthielt:

38,88 Labrador und Hornblende oder Oligoklas und Augit,
0,04 unlösliches Chromeisen,
0,57 lösliches „
0,23 Phosphoreisen.

3) *Analysen von Meteoreisen aus Mexico.*

Aus dem Hochthale Toluca, in der Nähe des Dorfes Jiquipilco, liegen eine grosse Menge Meteoriten zerstreut — wahrscheinlich Bruchstüche eines einzigen grösseren vorhistorischen — von denen G. A. Stein vier Stücke mitgebracht hat, eines von $5^1/_2$ Pfd., ein anderes von 13 Pfd., dessen Analyse schon von Uricoechea (s. dies. Journ. LXIII, 317) veröffentlicht ist, ein drittes von $19^1/_2$ und ein viertes von 220 Pfd. Die Analyse der beiden letzteren wird von Dr. E. Pugh (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, p. 383) mitgetheilt.

A. Die $19^1/_2$ Pfd. schwere Masse ist wenig oxydirt, enthält Blättchen von Schreibersit, gelbe Tröpfchen von Eisenchlorid und mitten im Innern kleine Parthien grünlichen körnigen Olivins. Das Eisen ist so hart, dass es nur schwer von Schneidewerkzeugen angegriffen wird. Der Bruch ist grossblättrig krystallinisch. Es ist nicht passiv, giebt geätzt vollkommene Figuren und entwickelt beim Lösen in Salzsäure kein Schwefelwasserstoff. Stücke von verschiedenen Stellen des Meteoriten enthielten 0,568 und 1,58 p. C. unlöslichen Rückstand von Graphit, Phosphornickeleisen, einem farblosen, grünlichen und rubinrothen Mineral.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

Eisen	87,894	88,280	87,880
Nickel	9,056	8,896	8,860
Kobalt	1,070	1,040	0,893
Phosphor	0,620	0,784	0,857
Schreibersit	0,344	—	—
Graphit und Mineralien	0,224	—	1,236
Mangan	0,201	—	—
	99,499		

B. Die 220 Pfund schwere Masse hat eine ziemlich dicke Oxydrinde, in welcher viele Blättchen von Schreibersit vorkommen und aussen finden sich gelbe Tröpfchen von Eisenchlorid. Die Eisenmasse ist grossblättrig krystallinisch auf dem Bruch und giebt ausgezeichnete Figuren nach dem Aetzen. Sie ist nicht passiv, entwickelt beim Lösen in Salzsäure auch Schwefelwasserstoff und hinter-

lässt dabei **0,9 — 1,24** p. C. Schreibersit, Graphit und Körnchen eines gelblichen und farblosen Minerals. Die Analysen lieferten folgende Zusammensetzung der Oxydrinde und des metallischen Innern.

	I. Des Metalls.	
	a.	b.
Eisen	90,43	90,08
Nickel	7,62	6,10
Kobalt	0,72	
Schreibersit	0,56	
Phosphor	0,15	
Kupfer und Zinn	0,03	
Schwefel	9,03	
Graphit und Unlösliches	0,34	1,24
	99,88	

	II. Der Oxydrinde.
$\dddot{\bar{Fe}}$	51,490
$\dot{H}$	13,270
$\dddot{Si}$	7,471
$\dddot{\bar{Al}}$	0,793
$\dot{Mg}$	0,211
Fe	20,506
Ni	4,127
Co	0,399
P	0,177
Schreibersit	0,664
Graphit, Kalk, Chlor Ammoniak	Spuren
	99,108

---

4) *Einwirkung von Stickoxydgas auf wasserfreie Schwefelsäure.*

Um die noch schwankende Ansicht über die Zusammensetzung der krystallisirten Verbindung, welche sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken oft bildet, zur Entscheidung zu bringen, hat A. Brüning (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVIII, 377) zunächst die Einwirkung des Stickoxyds auf wasserfreie Schwefelsäure untersucht. Er trieb aus einem mit wasserfreier Schwefelsäure gefüllten Gefäss die Luft durch Kohlensäure aus und leitete Stickoxyd ein,

schmolz zu und erwärmte. Nach vollendeter Einwirkung beobachtete man an dem geöffneten Kolben deutlich den Geruch nach schwefliger Säure und als diese durch Kohlensäure verdrängt war, entwichen bei Zusatz von wenig Wasser rothe Dämpfe. Dasselbe Verhalten zeigte sich in einem zweiten Versuch, wobei sorgfältigst zuvor alle etwa beigemengte $\ddot{S}$ von der $\dddot{S}$ durch Kohlensäuregas entfernt war und nun suchte der Verf. die Menge $\ddot{S}$ zu bestimmen, welche aus der $\dddot{S}$ durch $\ddot{N}$ gebildet wird, um daraus einen Schluss zu gewinnen, ob $\dddot{N}$ oder $\ddddot{N}$ dabei entstehe. Ein langes Rohr von bekanntem Inhalt wurde mit Stickoxyd gefüllt und zugeschmolzen und in demselben befand sich ein kleines, vorher mit $\dddot{S}$ und Kohlensäuregas gefülltes zugeschmolzenes Rohr, welches nach dem Zuschmelzen des langen Rohres durch Schütteln zertrümmert wurde. Nach gehöriger Einwirkung wurde durch Kohlensäure die entstandene schweflige Säure ausgetrieben, in einer titrirten Jodlösung aufgefangen, das unzersetzte Jod mit schwefliger Säure weggenommen und der Ueberschuss letzterer durch Jodlösung zurücktitrirt. Es fand sich etwas weniger schweflige Säure gebildet, als die Rechnung verlangt, wenn man annimmt, dass 1 Aeq. $\ddot{N}$ der $\dddot{S}$ 1 Aeq. O entzieht. Daraus folgt, dass aus $\ddot{N}$ sich $\dddot{N}$ gebildet hatte, welche mit dem Ueberschuss der $\dddot{S}$ sich verband. Diese Verbindung nun stellte der Verf. aus völlig trocknen Gasen dar, indem er zu der in einem URohr enthaltenen $\dddot{S}$ unter steigender Erwärmung $\ddot{N}$ leitete. Die Analyse der so erhaltenen geschmolzenen Verbindung ergab im Mittel 68,41 p. C. $\dddot{S}$ und 11,39 p. C. Stickstoff, die Rechnung für $\dddot{N}\dddot{S}_2$ verlangt 67,79 p. C. $\dddot{S}$ und 11,86 p. C. N. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 217° C., geschmolzen ist sie röthlich gelb, stärker erhitzt noch dunkler, bei hoher Temperatur verflüchtigt sie sich, an der Luft zieht sie Wasser an, giebt fortwährend $\dddot{N}$ ab und wird ganz flüssig. Sonst stimmen alle ihre Reactionen mit den von H. Rose angegebenen überein und es ist auch höchst wahrscheinlich, dass de la Provostaye (s. dies. Journ. XXI, pag. 401) denselben

Körper aus flüssiger schwefliger Säure und Untersalpetersäure erhielt.

Ob die Krystalle in den Bleikammern mit der bisherigen Verbindung identisch sind, wird der Verf. nächstens untersuchen.

---

5) *Messung der chemischen Thätigkeit des Lichts.*

Einer Mittheilung von H. E. Roscoe zufolge (Philos. Magaz. XI. No. 74, p. 482) hat derselbe in Gemeinschaft mit Bunsen eine Reihe Versuche ausgeführt, um die *Gesetze, nach denen das Licht chemisch wirkt,* und eine *Methode* zu ermitteln, *vermöge welcher die chemisch wirksamen Strahlen quantitativ bestimmt werden können.*

Als Lösungen von Chlor, Brom oder Jod in Wasser dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wurden, fand sich, dass die Quantität des zersetzten Wassers nicht proportional der Zeitdauer der Lichteinwirkung war. Diese Erscheinung war nur theoretisch so zu erklären, dass, da nach Einwirkung des Lichts in einer gewissen Zeit die ursprüngliche Lösung eine Veränderung erfahren musste, nicht mehr die in chemische Wechselwirkung tretenden Atome allein, sondern auch die an jener Wechselwirkung nicht theilnehmenden Atome es waren, die einen Einfluss auf das Resultat ausübten — eine Erscheinung, die ganz besonders bei allen sogenannten katalytischen Wirkungen auftritt. In der That zeigte sich, dass bei Zusatz von 10 p. C. Chlorwasserstoffsäure das Chlorwasser im directen Sonnenlicht während 6 Stunden keine Veränderung erlitt, während dasselbe Chlorwasser ohne Zusatz von Salzsäure in derselben Zeit fast sein ganzes freies Chlor verlor. Daraus folgte, dass bei den projectirten Versuchen jeder während der Einwirkung des Lichts neu gebildete Körper aus dem Reactionskreise entfernt werden musste und weil dies beim Chlorwasser nicht geschehen konnte, so musste eine neue empfindliche Substanz gewählt werden.

Gleiche Volumina Wasserstoff und Chlorgas vereinigen sich im diffusen Licht allmählich, die dabei entstehende

Chlorwasserstoffsäure wird von anwesendem Wasser sofort absorbirt und somit dem Reactionskreise entzogen. Daher giebt die Verminderung des Gasvolumens während der Absorption ein genaues Maass für die Lichtwirkung. Die Verminderung des Gasvolumens, durch das Steigen des Wassers in einer graduirten Röhre gemessen, zeigte sich regelmässig und bewies, *dass bei constantem Licht das Resultat der chemischen Wirkung direct proportional der Zeit war, während welcher das Licht einwirkte.*

Indem man bekannte Mengen diffusen Lichts auf das empfindliche Gasgemisch fallen liess, konnte man das Verhältniss zwischen dem Betrag der chemischen Wirkung und dem Betrag des Lichts experimentell bestimmen und dabei ergab sich, *dass der erstere direct proportional der Intensität des Lichts ist.* Das Verhältniss zwischen dem Betrag der Wirkung und der Masse des empfindlichen Gases ist bis jetzt noch nicht genau ermittelt, aber das haben die bisherigen Versuche schon gelehrt, dass dieses Verhältniss kein einfaches ist.

Es ist bemerkenswerth, dass im ersten Augenblick der Einwirkung des Lichts an den Gasen keine Veränderung zu bemerken ist, erst nach kurzer Zeit beginnt die Absorption und nimmt bis zu einem gewissen Maximum zu, von wo an sie regelmässig fortschreitet.

Die einfachen Beobachtungen von der Proportionalität der chemischen Einwirkung und Intensität des Lichts sind schon 1843 von Dr. Draper in New-Jork gemacht, aber seine Versuchsmethode wich wesentlich von der obigen ab und gestattete keinen erheblichen Grad von Genauigkeit.

---

6) *Eine aus Aldehydammoniak und Chlorbenzoyl entstehende Verbindung.*

Trägt man nach H. Limpricht (Ann. d. Chem. und Pharm. XCIX, 119) fein gepulvertes Aldehydammoniak in kleinen Mengen so lange in Chlorbenzoyl, bis die Masse gesteht, so erhält man nach Entfernung des Salmiaks durch Wasser und von Benzoësäure durch kohlensaures

Natron einen Rückstand, der, aus heissem Wasser abgeschieden, lange feine Nadeln von der Zusammensetzung

$$C_{32}H_{16}N_2O_4$$

darstellt.

										Berechn.
C	71,2	71,5	71,9	72,1	71,7	71,7	—	—	—	71,6
H	6,2	6,3	6,2	6,2	6,2	6,5	—	—	—	6,0
N							10,4	10,4	10,5	10,4

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist und Aether schwer, in warmem leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt theilweis unzersetzt. Mit Kalilauge erhitzt giebt sie Ammoniak, Benzoësäure und ein braunes Harz; mit Bleisuperoxyd, Wasser und etwas Schwefelsäure erhitzt, Aldehyd uud Benzamid, dasselbe bei Behandlung mit Wasser und salpetriger Säure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwarzer Farbe, Zusatz von Wasser fällt daraus ein schwarzes Harz, in der Lösung ist Benzoësäure.

Quecksilberoxyd oder Silberoxyd wirken weder auf die wässrige noch alkoholische Lösung der Substanz ein; auch salpetersaures Silberoxyd erzeugt in letzterer keinen Niederschlag, selbst nicht nach Zusatz von Ammoniak.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Verbindung vermag der Verf. keinen Aufschluss zu geben, nur deutet er an, dass in der Formel $C_{32}H_{16}N_2O_4$ die Elemente von Cinnamid und Benzamid enthalten sind, und dass die procentige Zusammensetzung von Schwarz' Hipparaffin sehr nahe damit übereinstimmt.

---

7) *Reaction auf Strychnin.*

Bekanntlich färbt sich, wenn mit concentrirter Schwefelsäure übergossenes Strychnin mit einem Krystall von zweifach chromsaurem Kali in Berührung gebracht wird, die Flüssigkeit intensiv violett und bald darauf tief orangegelb. C. W. Bingley aber hat beobachtet (*Chem. Gaz.* 1856. No. 328, pag. 229), dass bei Anwesenheit einer beträchtlichen Menge weinsauren Antimonoxyds die violette

'ärbung gar nicht erscheint, dagegen eine blass grünliche, nd diese ist beständiger. Bei Anwesenheit von Antimonhlorid versagt selbst eine ansehnliche Quantität Strychnin ie Reaction mittelst der violetten Färbung vollständig.

---

8) *Aethylnaphthalidin.*

Wenn Naphthalidin (Naphtylamin) mit Bromäthyl einige 'age hingestellt wird oder in einem geeigneten Apparat, er das Zurückfliessen des Bromäthyls gestattet, ein Paar tunden erhitzt wird, so bilden sich nach H. Limpricht Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, p. 117) röthliche, warzenörmige Krystalle, die durch mehrmalige Umkrystallisiren arblos werden. Sie sind Bromwasserstoff-Aethylnaphthaidin und bestehen aus $C_{20}{}^{H_8}_{C_4H_5}$ NHBr. Ihre wässrige Lösung vird durch Kali so zersetzt, dass sich nicht die Aethyl-Base, sondern Naphthalidin ausscheidet. Demnach entsteht vahrscheinlich nebenher Weingeist:

$$C_{20}{}^{H_8}_{C_4H_5}\text{NHBr und } \dot{K}\dot{H} = \text{KBr}, C_{20}H_9N \text{ und } C_4H_6O_2.$$

---

9) *Benzaminsäure*

erhält man nach Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 118), wenn nitrobenzoësaures Aethyloxyd mit Eisen und Essigsäure erwärmt, das dabei entstandene benzaminsaure Aethyloxyd mit weingeistiger Kalilösung zersetzt und aus dem benzaminsauren Kali die Säure abgeschieden wird.

---

10) *Neue Bildungsweise des Benzonitrils*

Als H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, pag. 117), um Sulphocyanbenzoyl zu gewinnen, gleiche Aequivalente Chlorbenzoyl und Schwefelcyankalium zusammenbrachte, fand starke Wärmeentwicklung statt und ein

Geruch nach Schwefelkohlenstoff wurde bemerkbar. Die bei der Destillation übergehende wenig gefärbte Flüssigkeit wurde nach einigen Rectificationen farblos und besass alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Benzonitrils.

Wahrscheinlich entsteht im Beginn der Reaction Schwefelcyanbenzoyl und dieses zersetzt sich nachher in Benzonitril, Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff, entsprechend folgender Gleichung:

$$2.C_{14}H_5O_2\overset{''}{C}y = 2.C_{14}H_5N, 2\ddot{C} \text{ und } C_2S_4.$$

11) *Eine Entstehungsweise des Ameisenäthers.*

Wenn Aetheroxalsäure mit Glycerin bis 100° erhitzt wird, so erleidet sie nach A. H. Church (Philos. Magaz. XI. No. 75, p. 527) eine analoge Zersetzung wie die Oxalsäure unter denselben Umständen. So wie letztere in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt, so liefert die Aetheroxalsäure Ameisenäther und Kohlensäure:

$$C_4H_5O\ddot{\text{€}} + \dot{H}\ddot{\text{€}} = C_4H_5OC_2HO_3 \text{ und } 2\ddot{C}.$$

Man kann sich zu dieser Zersetzung auch der unreinen Aetheroxalsäure bedienen, so wie sie aus ihrem Kalisalz durch Schwefelsäure ausgeschieden ist. Die Flüssigkeit, welche durch mehrmonatliche Berührung von trockner Oxalsäure mit absolutem Alkohol erhalten wird, enthielt so viel Aetheroxalsäure, dass sie ungefähr $^1/_4$ ihres Gewichts Ameisenäther lieferte.

Dass das fragliche Destillat wirklich Ameisenäther sei, davon hat sich der Verf. durch Eigenschaften und Analyse überzeugt.

12) *Vorkommen des Kryoliths.*

Nach einer Mittheilung des Dr. Krantz in Bonn an H. Rose (Pogg. Ann. XCVIII, 511) beträgt die Mächtigkeit des Kryolithlagers in Evigtok im Arksut Fjord (West-Grönland) 80 Fuss. Herr Taylor aus London, welcher

dieses Lager abbaut, hat einen Schacht abteufen lassen, der [illegible]0 Fuss tief in reinem Kryolith steht. Das Mineral ist nur an der Oberfläche weiss, wird mit zunehmender Tiefe immer dunkler, zuletzt schwarz, brennt sich aber schon durch schwaches Erhitzen weiss.

---

13) *Darstellung des Aluminiums.*

Die Erwägung, dass das geeignetste Rohmaterial für die Darstellung des Aluminiums, welches wir im Kryolith besitzen, einmal sehr theuer werden oder ganz aus dem Handel verschwinden könnte, und dass die Darstellung des Chloraluminiums sehr viel Uebelstände habe, bewog C. Brunner (Pogg. Ann. XCVIII, 488), Versuche mit reinem Fluoraluminium anzustellen. Die Gewinnung des Metalls daraus mittelst Natriums gelang sehr gut, wenn man die gute Rothglühhitze nicht überstieg. Es wurde das Fluraluminium mit seinem $^1/_2$ Gewicht Natriumscheiben geschichtet, im Thontiegel eingestampft und mit einer $^1/_2$ Zoll hohen Schicht geschmolzenen Kochsalzes überschüttet.

Ob aber die Darstellung, welche der Verf. für das Fluoraluminium angiebt, bequemer sei, als die des Chloraluminiums, muss man dahingestellt sein lassen. Zuerst wird reine Thonerde bereitet entweder durch Glühen reinen Ammoniakalauns oder durch Zersetzung des Kalialauns, welche letztere so geschieht: man befreit durch Umkrystallisiren den Alaun von Eisen, glüht dann denselben, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen und hierauf noch einige Stunden lang in guter Rothgluth, wäscht das Präparat aus, rührt es mit concentrirter Lösung von $\dot{Na}\ddot{C}$ an, dampft ein, glüht eine Zeit lang, wäscht und trocknet. Die so erhaltene reine Thonerde wird in einem Platintiegel so lange in anfangendem Glühen erhalten, während man fortdauernd Fluorwasserstoff einleitet, bis 100 Theile der Thonerde ihr Gewicht um 50 Theile vermehrt haben. Während der Operation muss die Masse im Tiegel stets umgerührt

und die Temperatur wo möglich auf derselben Stufe erhalten werden. Die Umwandlung von 8 Grm. Thonerde erfordert gewöhnlich $1^1/_2$ Stunden.

---

14) *Mineralnotizen.*

In Bezug auf die mannichfachen Namen, welche viele Mineralien führen, die mit ältern bekannten identisch sind, schlägt Nic. Benj. Möller (*Nyt Magaz. för Naturvid. IX.* No. 2, p. 186) eine Reduction vor und zwar betrifft sein Vorschlag nachgenannte Stoffe:

Radiolith, *Spreustein*, *Bergmannit*, *fasriger Wernerit*, *Annestein und Brevicit* sind nichts anderes, als Varietäten des Natrolith. Für die drei ersten hat dies bekanntlich auch schon Scheerer angenommen; aber im Brevicit ist $^1/_2$ Aeq. $\dddot{\text{Si}}$ weniger als im Natrolith enthalten.

Esmarkit, *Praseolith*, *Aspasiolith* sind wie auch Dana und Haidinger annehmen, nichts anderes als Cordierit.

Aegyrin gehört entweder zum Augit (wie Breithaupt und Plattner annehmen) oder zur Hornblende.

Eudeophit ist = Analcim. Die angebliche Dimorphie dieses Minerals, welche Weybie annimmt, scheint auf einem Irrthum zu beruhen. Die rhombischen Krystalle, welche Weybie beschrieben, hält der Verf. für einen weissen Feldspath.

Eukolith hält der Verf. für identisch mit Eudialith, da ihr Verhalten vor dem Löthrohr gleich ist; auch war das äussere Ansehen eines dem Verf. von Grönland zugekommenen Eudialiths ganz mit dem des Eukoliths übereinstimmend.

Polykras von Brevig ist sicherlich und der von Hitterö höchst wahrscheinlich identisch mit Polymignit.

15) *Mineralanalysen.*

1. *Laumontit* aus dem Sarnthale bei Botzen in 2 — 3 Linien langen monoklinoëdrischen Krystallen von röthlicher Farbe hat H. Gericke (Ann. d. Cem. u. Pharm. XCIX, pag. 110) untersucht. Das Mineral findet sich in Adern und Klüften im Porphyr, und zwar tiefer im Innern frisch, an der Oberfläche des Porphyrs dagegen ziemlich verwittert. Das spec. Gewicht ist = 2,280. Das bei 100° getrocknete Mineral wurde durch Salzsäure zersetzt, die $\dddot{Si}$ wie gewöhnlich bestimmt, Eisenoxyd und Thonerde in weinsaurer Lösung durch Schwefelammonium von einander geschieden, Kalk uud Natron wie gewöhnlich ermittelt. Die Analyse a. ist mit blättrigen Aggregaten (vielleicht Unreinigkeiten einschliessend), b. mit reinsten Krystall-Bruchstücken, c. mit Stücken von besonders frischem Bruch und wenig verwittert, ausgeführt.

Das Resultat war:

	a.	b.	c.
$\dddot{Si}$	54,025	53,328	54,484
$\dddot{\bar{Al}}$	22,405	20,775	21,562
$\dddot{\bar{Fe}}$	0,194	0,336	0,274
$\dot{Ca}$	11,775	12,185	12,146
$\dot{Na}$	1,309	2,538	1,086
$\dot{H}$	10,993	10,448	12,185
	100,701	99,610	101,737
Spec. Gew.	= 2,280	= 2,281	= 2,280

Aus a. und b. ergiebt sich die Formel $2\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 5\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}_2 + 15\dot{H}$, aus c. die Formel $\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}_2 + 9\dot{H}$, letztere ist die gewöhnliche des Laumontits $-3\dot{H}$. Dieses Mineral verliert also leicht Wasser und der Verf. hält es für nicht unwahrscheinlich, dass Savi's Caporcianit ein Laumontit sei, der Wasser verloren hat. Auch möchte sich der dem Laum. sehr ähnliche Leonhardit Brooke's und Miller's vielleicht als Laumontit ausweisen.

2. *Lievrit* von Herbornseelbach in Nassau hat E. Tobler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, p. 122) analysirt. Die in-

nerlich blauschwarzen Krystalle sind auf der Oberfläche oft braunschwarz in Folge von Verwitterung, wodurch ein Ueberzug von manganhaltigem Eisenoxydhydrat entsteht.

Die Härte des frischen Minerals ist = 6. Spec. Gew. des untersuchten 3,711. Resultat der Analyse, in welcher $\dot{Fe}$ und $\dddot{\overline{Fe}}$ durch Titriren mit übermangansaurem Kali bestimmt wurden:

$\dddot{Si}$	33,30
$\dot{Ca}$	11,68
$\dot{Mn}$	6,78
$\dot{Fe}$	24,02
$\dddot{\overline{Fe}}$	1,12
	99,47

Formel: $\dot{Ca}_3\dddot{Si} + 2\dot{Fe}_3\dddot{Si} + 2\dddot{\overline{Fe}}\dddot{Si}$, oder $3\dot{R}_3\dddot{Si} + 2\dddot{\overline{Fe}}\dddot{Si}$.

Dieser Lievrit unterscheidet sich also von den bisher analysirten durch einen grösseren Gehalt an Manganoxydul und Kieselsäure.

Literatur.

Traité de chimie organique par Charles Gerhardt. Tome quatrième 12. livrais. Paris, chez Firmin Didot frères, fils et comp., libraires etc. (Schluss des Werkes, dessen Inhaltsverzeichniss der leider so früh der Wissenschaft entrissene Verfasser noch am Tage vor seinem Tode revidirt hat.)

Erster Versuch einer allgemeinen und vergleichenden Thier-Chemie von Julius Eugen Schlossberger, Dr. med., Prof. d. Chemie an der Universität Tübingen etc. Erster Band. A. u. d. Titel: Die Chemie der Gewebe des gesammten Thierreichs von J. E. Schlossberger etc. Leipzig und Heidelberg. Winter'sche Verlagshandlung. 1856. gr. 8. 364 S.

Fortsetzung von L. Gmelin's Handbuch der Chemie. In Verbindung mit Hrn. Prof. Schlossberger in Tübingen bearbeitet von Dr. K. List, Lehrer an der Gewerbeschule in Bremen etc. — 41. Lieferung. Heidelberg 1856.

XXXV.

Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Wässer.

Von

Eug. Peligot.

(Compt. rend. t. XL, 1855. (No. 21.) p. 1121.)

Im verflossenen Monat Januar habe ich eine Reihe von Versuchen begonnen über den Einfluss, welchen eine niedere Temperatur auf die Menge der im Seinewasser aufgelösten festen und gasförmigen Substanzen ausübt.

Meines Wissens sind derartige Versuche noch nicht veröffentlicht worden, obwohl eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung des Wassers besonders in gesundheitlicher Hinsicht von grösstem Interesse ist.

Es fragt sich in der That, ob nicht durch Bildung einer bedeutenden Menge Eises aus dem Flusswasser in dem flüssig bleibenden Theil eine ausnahmsweise Menge von Salzen gelöst bleibt, welche hinreichend wäre, auf die Gesundheitsverhältnisse einer dies Wasser geniessenden Bevölkerung wahrnehmbaren Einfluss auszuüben. Diese Ursache der Veränderung kann zwar mehr oder weniger aufgehoben werden durch die Absperrung der gewöhnlichen Zuflüsse des Stroms.

Bei Beantwortung dieser Fragen mussten nothwendig directe Beobachtungen entscheiden, welche ich aber, da die Kälte zu bald nachliess, nicht in genügender Zahl anstellen konnte, indem der Fluss nicht zufror.

Dennoch habe ich festgestellt, dass die Menge der salzigen Bestandtheile während des Winters im Seinewasser fast täglich variirt. Ich füge hier einige Zahlen bei, welche ich bei Bestimmung des Verdampfungs-Rückstandes eines bekannten Volumen Wassers erhielt:

		1 Liter Wasser gab:
19. Januar.	Bei seit einigen Tagen kaltem Wetter (—10°); der Fluss führte viel Eis mit sich. Wasser aus der Mitte des Flusses, stromaufwärts bei dem *pont de Bercy* genommen	0,301 Grm.
19. Januar.	Wasser, stromabwärts, nach seinem Durchgang durch Paris unweit dem *pont de la Concorde*	0,276 „
23. Januar.	Bei Thauwetter und schmelzendem Schnee. Wasser in der Nähe des *Pont-Neuf*	0,363 „
6. Febr.	Starkes Anwachsen des Wassers. Wasser von demselben Orte	0,200 „
20. Febr.	Neuer Frost. Schneewetter. Wasser von demselben Orte	0,217 „
1. März.	Gelinde Witterung. Wasser von demselben Orte	0,180 „
8. März.	Starkes Thauwetter. Wasser von demselben Orte	0,150 „
11. April.	Seit langer Zeit gelinde Witterung. Wasser stromaufwärts an dem *pont de Bercy* gesammelt	0,225 „
11. April.	Wasser stromabwärts bei dem *pont de la Concorde* gesammelt	0,210 „

Zu diesem Gewicht der fixen Bestandtheile ist noch das der organischen hinzuzufügen, welch letztere ich nicht berücksichtigt habe. Sie waren oft in beträchtlicher Menge vorhanden und ertheilten dem Rückstand einen stinkenden Geruch.

Diese Zahlenangaben stimmen mit denen überein, welche von verschiedenen Chemikern bei Analyse des Seinewassers erhalten worden sind, indessen ergiebt sich, dass die Zusammensetzung in kurzen Zeiten beträchtliche Schwankungen zeigt, daher noch zahlreichere Analysen gemacht werden müssen, ehe man die mittlere Zusammensetzung des Wassers der Seine und die Ursache der aufgefundenen Schwankungen angeben kann.

Die meisten Chemiker, welche sich mit der Analyse von Wässern beschäftigten, haben die genaue Kenntniss des Volumens und die Zusammensetzung der in den Wässern enthaltenen Gase nicht gehörig gewürdigt. Die Bestimmung der aus der Luft aufgenommenen Gase, des Sauerstoffs und des Stickstoffs, ist allerdings von geringerem Interesse; man weiss, dass die gewöhnlichen Wässer mit diesen Gasen gesättigt sind. Nach dem Gesetze von Dalton und Henry steht das Volumen dieser Gase, reducirt auf den Druck der äussern Luft und eine Temperatur von 0°, in einem constanten Verhältniss zu den Volumen der Flüssigkeit. Dieses Verhältniss, welches mit der Temperatur wechselt, ist der Absorptionscoëfficient.

Im Jahre 1805, vor der Entdeckung dieses Gesetzes, dessen Genauigkeit erst neuerlich durch Bunsen festgestellt worden ist, hatten v. Humboldt und Gay-Lussac in ihrer berühmten Arbeit über die eudiometrischen Mittel Analysen der durch Kochen aus dem Wasser ausgetriebenen Luft gemacht. Diese Luft enthält nach ihnen unveränderlich 32—33 p. C. Sauerstoff, das andere ist Stickstoff. —

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit denjenigen, welche Dalton's und Henry's Gesetz fordert, und sind von allen Chemikern, welche sich mit dem Gegenstande beschäftigt haben, erhalten worden.

Die fliessenden Gewässer enthalten aber auch Kohlensäure. Man hat weder die Menge derselben, noch ihren Ursprung zu finden gestrebt. Ihre Quantität ist veränderlich und die atmosphärische Luft enthält eine so geringe und fast constante Menge, dass man nicht annehmen kann, alle im Wasser enthaltene Kohlensäure stamme aus der Luft, wie der Sauerstoff und Stickstoff, mit denen sie sich vorfindet.

Der zur Bestimmung der Quantität der im Wasser gelösten Luft anzuwendende Apparat besteht, wie bekannt, aus einem grossen Glasballon von bekanntem Inhalt. Derselbe wird vollkommen mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt, eine Glasröhre, die ebenfalls mit Wasser gefüllt ist, in demselben befestigt und diese unter eine graduirte,

mit Quecksilber abgesperrte Glocke geleitet. Durch Kochen des Wassers entwickelt sich das aufgelöste Gas und sammelt sich in der Glocke an. Mit diesem vortrefflichen Apparat, der meines Wissens von Priestley angegeben wurde, erhält man genügende Resultate, wenn die Mengen des im Wasser gelösten Sauerstoff- und Stickstoffgases zu bestimmen sind. Zur Bestimmung der gleichzeitig vorhandenen Kohlensäure ist dagegen der Apparat völlig ungenügend, indem das in die Glocke übergehende Wasser die sich entwickelnde Kohlensäure ganz oder theilweise auflösen kann.

Wohl hat man versucht, diese Fehlerquelle zu vermeiden, indem man dem zu untersuchenden Gase eine dem Volumen des übergehenden Wassers gleiche Menge Kohlensäure zusetzte, oder durch eine Schicht Oel die Berührung des Wassers mit den Gasen verhinderte, oder endlich dadurch, dass man das in den Glocken befindliche Wasser theilweise in Dampf verwandelte und es grösstentheils durch diesen entfernen liess, eine Methode, die unstreitig besser als die übrigen, jedoch zeitraubend und schwierig ist.

Ich habe zur Bestimmung der Kohlensäure eine Aenderung am Apparate angebracht, welche gestattet, mittelst wechselnden Absorbirens und Aufkochens alle in dem Wasser enthaltenen Gase aufzusammeln und zu messen, ohne dass sie mit einer beträchtlichen Schicht Wasser in Berührung gewesen sind.

Durch Anwendung dieses Verfahrens bei Analyse des Seinewassers wurde ich durch unvermuthet grosse Quantitäten Kohlensäure überrascht.

Ich fand am 19. Januar in 1 Liter Wasser 54,1 C. C. Gas, welches zusammengesetzt war aus:

Kohlensäure	22,6	C. C.
Stickstoff	21,4	„
Sauerstoff	10,1	„

Das Gasgemisch enthielt also 41,7 p. C. Kohlensäure.

Abgesehen von der Kohlensäure enthält die aus dem Wasser entwickelte Luft wie gewöhnlich:

Stickstoff	68,0
Sauerstoff	32,0
	100,0

Da dieses Wasser bei sehr kalter Temperatur gesammelt worden war, glaubte ich anfangs, es habe das daraus erhaltene Gasgemisch eine ausnahmsweise Zusammensetzung.

Ich machte mir ohne Schwierigkeit eine Theorie, indem ich vermuthete, dass im Augenblicke des theilweisen Gefrierens der zurückbleibende flüssige Theil einen Theil des Gases aufnehme, welches in dem erstarrten Wasser aufgelöst war.

Indessen ist die Zusammensetzung dieses Gasgemisches nicht anormal, sie ist dieselbe, wie die der aufgelösten Luft in den meisten fliessenden Gewässern. Die Erfahrung beweist dies für das Seinewasser und man wird darauf geführt, die Thatsache auch bei den übrigen Wässern anzunehmen.

Wenn die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Gase bisher unrichtig angenommen wurde, so hängt dies nur von der Unvollkommenheit der angewendeten analytischen Methoden ab, und dieser muss man auch die Vernachlässigung zuschreiben, mit welcher man bisher die im Wasser gelöste Kohlensäure behandelte.

Ich habe die Quantität der Kohlensäure bestimmt, welche das Wasser der Seine während der letzten Monate enthielt und dabei folgende Resultate erhalten:

100 Theile der im Wasser gelösten Gase enthielten:

29. Januar.	16. Februar.	20. Februar.	24. März.
53,6	54,6	42,8	40,0

28. März.	11. April.	18. Mai.
30,0	43,3	40,0

Der entsprechende Stickstoff und Sauerstoff finden sich immer in dem bekannten Verhältnisse. Diese Zahlen repräsentiren das Minimum, denn das Verfahren, welches ich anwende, giebt noch nicht die ganze Menge der Kohlensäure. Es ist anzunehmen, dass die durch das Wasser der Seine gelösten Gase zur Hälfte aus Kohlensäure bestehen und dass wahrscheinlich dies für das Wasser aller Ströme und Flüsse gilt. Obwohl diese Resultate nicht mit denen übereinstimmen, welche von mehren Chemikern

bei derartigen Analysen erhalten worden sind, stimmen sie doch mit den Analysen Thenard's und Collin's für das Wasser der Seine, mit denen Deville's für dasselbe Wasser und das mehrer andrer Flüsse, so wie mit den von Dupasquier für das Wasser der Rhône erhaltenen Zahlenwerthe überein.

Ich sagte, dass trotz des directen Versuchs der Schluss gerechtfertigt sei, es enthalten fast alle Flusswässer **20** bis **30** C. C. Kohlensäure im Liter. Denn schon die Betrachtung der Verdampfungsrückstände der Wässer, ihre wesentliche Zusammensetzung aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia berechtigt zu dieser Annahme. Die meisten dieser Rückstände enthalten **50** — **80** p. C. dieser Salze; dies setzt das Vorhandensein einer mindestens eben so grossen Menge Kohlensäure voraus als die in den Salzen enthaltene.

So enthält z. B. das Wasser der Seine **0,100** — **0,150** Grm. kohlensauren Kalk im Liter. Diese Quantität erfordert bei 15° C. 23 — 33 C. C. Kohlensäure, um aufgelöst zu bleiben.

Allerdings ist kohlensaurer Kalk selbst etwas in Wasser löslich. Fresenius fand, dass 1 Theil des Salzes 8834 Th. kochendes Wasser zur Lösung erfordert, oder 1 Liter 0,113 Grm. davon enthalten kann. Ich habe dieselbe Bestimmung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gemacht, das zuvor durch anhaltendes Kochen so viel als möglich von Gasarten befreit war und dabei gefunden, dass 1 Theil gepulverter Marmor oder künstlicher kohlensaurer Kalk 50000 Theile Wasser zu seiner Lösung braucht, oder mit anderen Worten, 1 Liter Wasser 0,020 Grm. kohlensauren Kalk auflöst. Bei Subtraction dieser Menge von der oben angegebenen stellt sich immer noch heraus, dass das Wasser 18 — 28 C. C. Kohlensäure enthalten muss, um den darin vorhandenen kohlensauren Kalk in Lösung zu erhalten; ich berücksichtige dabei nicht die kohlensaure Magnesia, deren Menge gewöhnlich sehr gering ist.

Sind diese Versuche beweisend, so folgt daraus, dass die fliessenden Wässer eine viel grössere Menge Kohlen-

säure gelöst enthalten, als man bisher angenommen, und sie verdienen bezüglich der Consequenzen für die Physik der Erde, für Geologie und Agricultur gewiss die volle Aufmerksamkeit. Hat diese Kohlensäure wohl früher in der Luft existirt und würde sie noch vorhanden sein, wenn nicht das Wasser sie aufgelöst hätte? Man müsste in diesem Falle dem Wasser eine bedeutende Rolle in Bezug auf die Reinigung unserer Atmosphäre einräumen, indem es zur Erhaltung der constanten Verhältnisse der darin enthaltenen Gase beiträgt.

Man hat diese Reinigung der Luft wohl hauptsächlich den Pflanzen zugeschrieben, deren grüne Theile die Kohlensäure zersetzen und in derselben Zeit den Sauerstoff aushauchen. Die von den Thieren ausgehauchte Kohlensäure dient den Pflanzen wieder zur Nahrung, so dass durch diesen Austausch in der organischen Welt wohl die Menge der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure in einem constanten Verhältniss erhalten werden kann. Doch glaube ich, haben die erloschenen und thätigen Vulcane von jeher nicht unwesentlich zu dem sich nie ändernden Gleichgewicht der sich bildenden und sich zersetzenden Kohlensäure beigetragen. Die bedeutende Menge der auf diese Art in die Atmosphäre gelangenden Kohlensäure ist von verschiedenen Forschern hervorgehoben worden. Boussingault fand 1827 bei Analyse der Exhalationen von Vulcanen in den Aequatorialgegenden in dem Gasgemische bis zu 95 p. C. Kohlensäure. Bunsen ist bei seinen Untersuchungen über das vulcanische Island, die warmen Quellen von Aachen, die Schwefelwässer von Nenndorf etc. zu ähnlichen Resultaten gelangt. Dabei berücksichtige ich nicht die Menge Kohlensäure, welche durch die Verbrennung von Steinkohlen und anderen mineralischen Brennmaterialien in die Atmosphäre gelangt, deren Gewinnung in Europa allein 550 Millionen Centner jährlich übersteigt. Nimmt man durchschnittlich den Kohlenstoffgehalt dieser Mineralien zu 80 p. C. an, so beträgt die durch ihre Verbrennung erzeugte Kohlensäure ungefähr 80 Milliarden Cubikmeter. Diese Quantität Kohlensäure würde der gleich sein, welche jährlich durch die

Respiration von 509 Millionen Individuen erzeugt wird, von denen jedes per Stunde 10 Grm. Kohlenstoff verbrennt, das ist mehr als das Doppelte der Bevölkerung von Europa. Und doch, so bedeutend sie uns scheint, ist sie gering im Vergleich zur Masse der Atmosphäre.

Fügt man zu dieser beträchtlichen Menge der von Vulkanen abstammenden Kohlensäure noch die, welche durch die Respiration der Thiere, der Pflanzen im Dunkeln und durch die endliche Zersetzung alles Organischen in die Luft gelangt, so sollte man glauben, es müsse sich die Kohlensäure in der Atmosphäre in einer viel grösseren Menge bilden, als den vorhandenen Pflanzen entspricht. Und doch ist sie nur in sehr kleiner und fast constanter Menge in unserer Atmosphäre gefunden worden. Aus den Versuchen von Th. de Saussure, Thenard, Boussingault und Lewy geht hervor, dass sie 2 — 4 Zehntausendtheile des Volumens der Luft ausmacht. Untersuchen wir die verschiedenen natürlichen Wässer auf ihren Kohlensäuregehalt und prüfen, ob nicht diese wesentlich zur Erhaltung der Stabilität in den Quantitäten der Elemente unserer Atmosphäre beitragen.

Das Regenwasser ist, so viel mir bekannt, noch nicht direct auf die darin aufgelösten Gase untersucht worden. Bunsen hat jedoch neuerdings in seiner bedeutenden Arbeit über das Gesetz der Gasabsorption durch Flüssigkeiten mittelst Zugrundelegung dieses Gesetzes und des Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs, Stickstoffs und der Kohlensäure, welche er mit grösster Sorgfalt nach neuen Methoden bestimmt hat, festgestellt, dass 100 Th. der im Regenwasser gelösten Luft bei 0° 2,92 Kohlensäure, bei 10° 2,46 und bei 20° 2,14 Kohlensäure enthalten müssen.

Ungeachtet dieses Reichthums des Regenwassers an Kohlensäure, glaubte Bunsen doch, das jährlich auf eine Pflanze niederfallende Regenwasser sei nicht hinreichend, derselben eine einigermassen bedeutende Quantität Kohlensäure zuzuführen.

Es ist mir unmöglich, diese Ansicht zu theilen, denn das Regenwasser trifft beim Eindringen in den Boden

schon bei geringer Tiefe eine Luft, in welcher sich die Kohlensäure in viel grösserer Quantität gelöst befindet, als in der gewöhnlichen. Aus den genauen Untersuchungen Boussingault's und Lewy's über die Zusammensetzung der in der Dammerde eingeschlossenen Luft geht hervor, dass in Gegenden, welche über ein Jahr nicht gedüngt wurden, die in dem Boden enthaltene Luft 22—23 mal mehr Kohlensäure enthielt, als die gewöhnliche Luft, und dass seit 8 Tagen gedüngte Felder eine bis 245mal grössere Menge enthalten.

So tritt das Regenwasser, welches die Wurzeln aus dem fruchtbaren Boden aufnehmen, mit Kohlensäure beladen in die Pflanzen. Ferner erwähne ich noch, dass entgegen dem Resultat, wonach der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure bei 0° fast doppelt so gross ist, als bei 20°. das Wasser, welches die Pflanzen ernährt um so reicher an Kohlensäure sein muss, je höher die Temperatur der Umgebung ist; weil diese Erhöhung der Temperatur die Zersetzung der organischen Ueberreste begünstigt.

Diese Beobachtung verdient vielleicht in Betracht gezogen zu werden bei dem Studium der Entwickelung der Pflanzen unter dem Einflusse der Wärme.

Im Vorübergehen will ich darauf aufmerksam machen, dass dieses mit Kohlensäure gesättigte Wasser seine Spuren, um mich so auszudrücken, in den verschiedenen Theilen der Pflanzen zurücklässt und dass wahrscheinlich ihm die Bildung der Kalksalze, besonders des kohlensauren Kalkes zuzuschreiben ist, welche hauptsächlich und in grosser Menge in den Blättern vorhanden sind.

Bei Untersuchung der Gase, welche in dem Wasser enthalten sind, das die Gewebe der Blätter tränkt, fand ich, dass das Wasser fast gesättigt mit Kohlensäure war und dass das Gas nur einige Procent Stickstoff enthielt. Es enthielt folglich bei 15—20° sein gleiches Volumen Kohlensäure. Ich behaupte dabei nicht, dass diese Kohlensäure ausschliesslich von dem durch die Pflanzen absorbirten Wasser herrührt.

Da nun das Regenwasser, mit der aus dem Boden aufgenommenen Kohlensäure, von den Strömen und Flüs-

sen aufgenommen wird, so scheint mir der Ursprung derselben in den fliessenden Wässern hinreichend erklärt zu sein. Ich lasse dabei die Quellwässer unberücksichtigt, obwohl wie bekannt manche derselben bei ihrem Erscheinen auf der Oberfläche eine bedeutende Quantität Kohlensäure enthalten.

Wenn aber das Wasser wirklich die Eigenschaft hat, sich mit so grossen Mengen von Kohlensäure zu sättigen, welche ausserdem in der Atmosphäre vorhanden wären, so muss sich dieselbe in dem Meerwasser wieder finden. Die zu anderen Zwecken von Morren gemachte Analyse des Meerwassers an der Küste von Saint-Malo, sowie die von Lewy ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die durch Kochen aus Meerwasser erhaltene Luft 9—20 p. C. Kohlensäure enthält. Da bei diesen Versuchen das Gas über Wasser gesammelt wurde, so gaben diese Zahlen durchaus nicht die Gesammtmenge der im Meerwasser gelösten Kohlensäure an.

Diese Ansicht scheint durch Nachfolgendes bestätigt zu werden. Usiglio fand bei seiner genauen Untersuchung des Wassers aus dem mittelländischen Meere, im Litre 0,117 Grm. kohlensauren Kalk und 0,003 Grm. Eisenoxyd, welch letzteres ohne Zweifel gleichfalls als Carbonat des Oxyduls in Lösung war. Diese Mengen erfordern zu ihrer Auflösung 26 C. C. Kohlensäure auf 1 Litre Wasser, eine der im Wasser der Seine enthaltenen Kohlensäure gleiche Quantität.

Usiglio hatte Wasser von der Oberfläche des Meeres untersucht. Begreiflicherweise nimmt aber der Kohlensäuregehalt desselben rasch mit der Tiefe zu, wie dies auch von Darondeau durch Sammeln des Wassers in verschiedenen Tiefen, mittelst des von Biot construirten Apparats, auf seiner Reise mit der Bonite bewiesen worden ist. Er fand z. B., dass das am 19. März 1837 im Bengalischen Meerbusen an der Oberfläche gesammelte Wasser in einem Litre 19,8 C. C. Gas enthielt, in welchem 13,9 p. C. Kohlensäure enthalten waren. Wasser, welches an demselben Orte aus der Tiefe von 200 Faden genom-

men war, lieferte 30,4 C. C. Gas und dieses enthielt 58 p. C. Kohlensäure.

Dies möchte hinreichend sein um darzuthun, dass das Wasser der Meere eine ungeheure Menge Kohlensäure gelöst enthält. Bedenkt man, dass das Meer fast drei Viertheile unserer Erde bedeckt und dass dasselbe eine ungeheure Tiefe hat, sowie, dass die Menge der darin gelösten Kohlensäure entsprechend dem Drucke wächst, und bringt man diese Thatsache mit der Existenz und dem Ursprung der Kohlensäure in den süssen Wässern, welche das Meer aufnimmt, in Beziehung, so wird man in Zukunft gewiss dem Wasser eine gewichtige Stelle, bezüglich der Reinigung der Luft durch Absorption der Kohlensäure, zuschreiben.

XLIX.
Analysen von Mineralwässern.

Von

J. Liebig.

(Ann. d. Chem. und Pharm. XLVIII, 350.)

I. Bitterwasser von Mergentheim.

Die Quelle entspringt auf dem rechten Ufer der Tauber nahe bei der Stadt Mergentheim (Würtemberg). Das Wasser ist klar, geruchlos, röthet kaum Lackmus, perlt nicht stark, schmeckt stark salzig, bitterlich und setzt einen rothbraunen Ocker an der Luft ab. Wasser und Ocker enthalten qualitativ gleiche Bestandtheile.

Das Wasser enthält in 1 Pfund = 7680 Gran folgende Bestandtheile:

	Gran.
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,0570
$\dot{Mg}\ddot{C}$	1,4088
$\dot{Ca}\ddot{C}$	5,4580
$\dddot{Si}$	0,4571
$\dot{Ca}\dddot{S}$	9,8619
NaCl	51,2674
$\dot{Na}\dddot{S}$	21,8930
$\dot{Mg}\dddot{S}$	15,8852
KCl	0,7817
NaBr	0,0757
LiCl	0,0164
NaJ, $\dot{Na}\ddot{B}_2$, NH_3, $\overline{Al}\dddot{P}$	Spuren
	107,1622

Temperatur der Quelle 11° C., spec. Gew. bei 14° C. = 1,00775.

Gesammtvolumen der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei 760 Mm. und 11° C. in 1 Litre Wasser 297,19 C. C.

100 Volumina der im Wasser aufsteigenden Gase enthalten

$\ddot{C}$	27,73
N	71,83
O	0,44

II. Mineralquellen zu Neuhaus.

Es sind vier Quellen auf der Besitzung Neuhaus bei Neustadt im Thale der fränkischen Saale. Das Wasser ist frisch, klar, schmeckt prickelnd, stark salzig, perlt lebhaft und reagirt schwach sauer. An der Luft trübt es sich allmählig und beim Kochen lässt es unter lebhafter Gasentwicklung einen röthlich-gelben Niederschlag fallen, während nachher das Wasser alkalisch reagirt. Der Niederschlag enthält, wenn er unter Ersatz des verdampften Wassers längere Zeit gekocht wird, $\overline{Fe}$, $\overline{Mn}$, $\overline{Al}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{P}$, $\dddot{Si}$, $\ddot{C}$, das Filtrat davon $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, NH_3, $\dot{Li}$, $\dot{Na}$, $\dot{K}$, Cl, Br, J, $\dddot{S}$ u. $\ddot{B}$.

In unwägbarer Menge sind in den vier Quellen enthalten NaBr, NaJ, $\dot{Na}\dddot{B}$, NH_3, $\dot{Mn}\ddot{C}$, $\dddot{\bar{Al}}\dddot{P}$ und organische Materie.

	Bonifaciusq.	Marienq.	Elisabethq.	Hermannsq.
Temperatur der	8°,8 C.	8°,8	8°,6	8°,7
Spec. Gew. bei 18° C.	1,01547	1,01688	1,01045	1,01240

Es enthält in 1 Pfd. = 7680 Gran

	Bonifaciusq.	Marienq.	Elisabethq.	Hermannsq.
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,1943	0,0653	0,0814	0,1882
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,1920	3,2701	2,3639	1,9770
$\dot{Ca}\ddot{C}$	8,3627	7,9872	7,4726	7,5451
$\dddot{Si}$	0,2196	0,2043	0,1973	0,2734
$\dot{Ca}\dddot{S}$	6,3268	11,6697	6,9066	10,7589
NaCl	113,4451	122,4822	69,2882	92,7790
$\dot{Mg}\dddot{S}$	10,8080	7,4373	5,5418	8,0225
KCl	3,4739	4,3407	2,1089	2,7886
LiCl	0,0074	0,0074	0,0074	0,0074
	152,9777	164,7171	99,0592	131,7121

Gesammtvolumen der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei 760 Mm. und der Quellentemperatur in 1 Litre Wasser

Bonifaciusq.	Marienq.	Elisabethq.	Hermannsq.
1242,40	1332,15	1129,62	1148,80 C. C.

100 Volumina der im Wasser aufsteigenden Gase enthalten

	Bonifaciusq.	Marienq.
$\ddot{C}$	96,18	75,79
N	3,82	24,21

Spuren von Sauerstoff, Sumpfgas und Schwefelwasserstoff.

XLX.

Ueber die Wirkung der alkalischen Silicate bei der künstlichen Bildung hydraulischer Kalke, Cemente u. s. w., nebst einigen geologischen Betrachtungen über Bildungen auf nassem Wege.

Von

Fr. Kuhlmann.

(*Cent. rend. t. XLI, 1855 (No. 23 u. 24) p. 980 u. p. 1029.*)

Den (dies. Journ. Bd. 67 p. 193) gegebenen Mittheilungen über die Wirkung der alkalischen Silicate bei verschiedenen Reaktionen füge ich noch folgende Betrachtnng bei.

Künstlicher hydraulischer Kalk. Wenn man fetten, mit Wasser gelöschten Kalk mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron zusammenbringt, so treten Kali oder Natron aus, und indem sich die Kieselsäure mit dem Kalk verbindet, ersetzt sie einen Theil des Wassers, in welchem der Kalk zerrührt war. Diese Verbindung giebt dem Kalk die Eigenschaften einer plastischen Masse, welche hauptsächlich, wenn sie bei ihrer Bildung Erhitzung erlitten, das benetzende Wasser nicht mehr milchicht macht. Alle Molecule des Kalks sind von denen des Cements eingeschlossen. Wenn der, in ein basisches Silicat verwandelte Kalk bei Bauten mit der Luft in Berührung kommt, so absorbirt er Kohlensäure und bildet nach und nach ein Siliciocarbonat des Kalks. Aehnliche Erfindungen treten ein, wenn man das Kalisilicat, durch Kali- oder Natronaluminat ersetzt.

Verkieselung der Mörtelüberzüge von fettem Kalk. Wenn man Mauern mit Wasserglaslösung besprengt, so erfolgt augenblickliche Reaktion, indem sich das Kalkhydrat, auch wenn dasselbe sehr lange schon auf die Mauer gebracht worden war, in Kalksilicat umwandelt. Ein Theil des Kali

oder Natron wird ausgeschieden. Das Silicat, welches bei seiner Entstehung sich innig vereinigt mit kohlensaurem Kalk vorfindet, bildet eine ähnliche Verbindung, wie die, welche sich beim Aussetzen des auf nassem Wege erhaltenen hydraulischen Mörtels an der Luft bildet. Wenn das alkalische Silicat im Ueberschuss ist, so setzt sich die Reaktion mit dem Carbonat selbst fort, in Folge der Eigenschaft, welche im Folgenden angegeben werden soll.

Verkieselung poröser Kalksteine. Der natürliche kohlensaure Kalk verhält sich im Contact mit Wasserglas zum Theil wie caustischer Kalk. Er verdrängt aus dem alkalischen Silicat das Kali oder Natron und die Kieselsäure bildet mit dem Carbonat ein Siliciocarbonat, dessen Bildung wir schon bei Erhärtung des hydraulischen Kalks aus fettem Kalk beschrieben haben. Immer bildet sich eine kieselkohlensaure Kalkverbindung.

Diese Erklärung der Erscheinungen. welche diese Umbildungen begleiten, wird dadurch unterstützt, dass in allen diesen Fällen, selbst in letzterem, eine Ausscheidung von Kali oder Natron in kaustischem Zustande stattfindet und dass die Kreide durch Kochen mit den löslichen alkalischen Silicaten selbst die letzten Spuren der Kieselsäure den Silicaten entzieht, während sie die Kohlensäure zurückbehält, die also ebenfalls in die Verbindung eingeht.

Es muss demnach angenommen werden, dass die Kalkcarbonate bei Gegenwart der Kohlensäure eine basische Wirkung ausüben, welche nur durch eine sehr schwache Verwandschaft vom Kali oder Natron zurückgehalten wird.

Man sieht, welche enge Verkettung stattfindet zwischen diesen Erscheinungen, welche alle dasselbe Resultat geben, nämlich die Bildung eines wasserhaltigen Siliciocarbonats, welches im Stande ist, sein Hydratwasser allmählig zu verlieren und die Härte der hydraulischen Cemente anzunehmen.

Verkieselung des Gypses. Die Wirkung der löslichen Silicate auf den Gyps ist wesentlich verschieden von der Wirkung derselben auf die Kalksteine; die Resultate sind

hinsichtlich ihrer praktischen Anwendung viel unsicherer und demnach schwerer zu erhalten.

Die alkalischen Silicate geben in Berührung mit schwefelsaurem Kalk eine doppelte Zersetzung, neben dem kieselsauren Kalk entsteht schwefelsaures Kali oder Natron.

Nun ist aber bekannt, dass diese Salze bei ihrer Krystallisation die porösen Kalksteine zersprengen. man bedient sich derselben sogar, um die Steine in Bezug auf ihr Verhalten in der Kälte zu prüfen. Beim Härten des Gypses ist daher die erste Vorsicht ausschliesslich kieselsaures Kali anzuwenden. Aber darin liegt nicht die grösste Schwierigkeit: Die Wirkung der kieselsauren Alkalien auf die porösen Kalksteine ist eine allmähliche und langsame, welche ausserordentlich günstig für die Vereinigung der Kieseltheilchen ist, dagegen ist die von denselben auf den Gyps ausgeübte Wirkung eine rasche, in einigen Fällen augenblickliche. Die Folge davon ist ein bedeutendes Aufblähen, welches dem Gyps eine grosse Porosität giebt, wenn man denselben mit der kieselhaltigen Lösung anrührt oder in kurzer Zeit ein Abblättern, wenn man mit geformtem Gyps arbeitet.

In allen Fällen, wo ich die Anwendung der löslichen Silicate zum Härten des Gypses empfohlen habe, ist eine viel schwächere Lösung derselben anzuwenden, als beim Härten poröser Kalksteine.

Es ist zu bedauern, das die Verkieselung des Gypses durch Kieselfluorwasserstoffsäure ebenso grosse Schwierigkeiten darbietet, indem in der Masse Schwefelsäure zurückbleibt, welche deren Festigkeit alterirt.

Verkieselung der Fresco-Malereien. Bekanntlich wird bei derartigen Malereien die mit Wasser angerührte Farbe auf einen noch nassen Grund von fettem Kalk und Sand aufgetragen. Die Farben befestigen sich durch entstehenden kohlensauren Kalk, welcher dieselben als ein krystallinisches Häutchen überzieht und den Malereien ein mattes und duftiges Ansehen verleiht, was dieser Art der Malerei grossen künstlerischen Werth giebt.

Besprengt man die mit Farbe bedeckte Wand mittelst einer Spritze, so erlangen dadurch die oberflächlichen

Theile des fetten Kalks die Zusammensetzung, Eigenschaft und Härte des hydraulischen Cements.

Kieselmalerei mit dem Pinsel. Bei dieser Art der Malerei, welche mit Farben ausgeführt wird, die mit dem Silicat angerührt sind, bilden die kohlensauren Salze und Oxyde, aus welchen zum Theil die Farben bestehen, allmählich innige Verbindungen mit der Kieselsäure, während das Kali oder Natron austritt. Besteht die Farbe aus einem Körper, welcher schwer oder gar nicht eine chemische Verbindung eingeht, so bildet sich, einzig durch die Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure, eine Kieselmasse, welche ein gut adhärirendes und in kurzer Zeit durch Austreten der Alkalien völlig unlösliches Cement bildet.

Wenn diese Malereien auf Mauern mit Kalkbewurf oder auf Kalksteinen ausgeführt werden, so haften sie viel inniger an, da das alkalische Silicat zugleich auf die Farbe und das Kalkcarbonat der Mauern wirkt.

Im letzteren Fall ist es nöthig, um das rasche Austreten des Kieselcements aus der Farbe zu verhindern, die Mauer vor dem Auftragen der Farbe mit einer schwachen Auflösung des alkalischen Silicats zu benetzen.

Was bei dem Gypse der Fall ist, gilt auch von den Farben, die durch ihren Contact mit dem alkalischen Silicat zu stark verändert werden. Das Bleiweiss, das chromsaure Bleioxyd und einige andere Salze, welche sich in gelatinöses Silicat umbilden, dürfen deshalb ebensowenig angewendet werden, als die, welche durch die alkalische Reaktion des Silicats eine Veränderung erleiden.

Kieseldruck. Wenn die Silicate gut mit Kieselsäure gesättigt sind, erleidet das damit bedruckte Papier keine Veränderung, doch ist es fraglich, ob eine solche nicht mit der Zeit erfolgt.

Werden damit bedruckte Zeuge nach einiger Zeit der Luft ausgesetzt, so fixirt sich die Kieselsäure und durch nachheriges Waschen kann das Kali oder Natron entfernt werden.

Der Theil des Silicats, welcher seine Löslichkeit behält, kann durch ein schwaches Seifenbad oder selbst durch eine Kochsalzlösung fixirt werden, letzterer Körper ist fähig,

mit dem alkalischen Silicat eine im Wasser wenig lösliche Verbindung zu bilden.

Geologische Betrachtungen. In einer früheren Abhandlung (dies. Journ. 42, 436) habe ich auf die Entstehung der Infiltrationen und Krystallisationen der Kieselsäure in Kalkfelsen, auf die Entstehung der Agate, versteinerte Hölzer etc., sowie auf das Vorkommen geringer Mengen von Alkalien in allen diesen Mineralien hingewiesen und ihren Ursprung durch eine allmähliche Zersetzung der Silicate durch die Kohlensäure und Luft erklärt; sowie auf die Wichtigkeit dieser Beobachtungen für die Geologie aufmerksam gemacht.

Später habe ich aber nicht nur in den Kiesel- und Thonerdemineralien, sondern auch im krystallisirten Mangansuperoxyd, im Eisenglanz, Talk, Asbest, dem Smirgel, Smaragd, Antimonglanz, Schwefelmolybdän etc., die Gegenwart von Kali nachgewiesen, wodurch die Möglichkeit gegeben war, die Entstehung mehrerer dieser Mineralien auf nassem Wege zu erklären, hauptsächlich derjenigen Oxyde, welche in überschüssigem Kali löslich sind. Zur Unterstützung meiner Ansicht führte ich damals an, dass es mir durch blossen Contact mit der Kohlensäure der Luft und durch langsame Contraction gelungen ist, Kieselmassen zu erzeugen, welche das Glas ritzen, durchscheinende Thonmassen und glasiges Zinnoxydhydrat künstlich zu bilden.

Seit dieser Zeit (1841) habe ich neue Thatsachen für meine ausgesprochenen Ansichten gesammelt.

Kieselmassen, welche ich Hrn. Pottier, dem Commandanten der Brigg l'Agile, verdanke und die sich aus dem Wasser des Geyser auf Island abgeschieden hatten, zeigten Schichten von wasserhaltiger Kieselsäure, welche sich durch langsame Zusammenziehung der der Luft ausgesetzten Kieselmolecüle gebildet hatten, abwechselnd mit Schichten von erdigem Quarz oder opaker und poröser Kieselsäure, deren Entstehung vielleicht erklärt werden kann durch die verschiedenen Umstände, unter welchen die Zusammenziehung der Kieselsäure stattfand. Der Kieselteig giebt bald durch eine gradweise und langsame Zusammenziehung

wasserhaltigen, durchsichtigen oder durchscheinenden Quarz, dessen wellenförmige Oberflächen sich nach den Aussenflächen der Gesteine richten, auf denen sich die Kieselsäure niederschlägt, bald giebt die Kieselmasse poröse Schichten bei sehr schneller Austrocknung. Vielleicht wäre es möglich, aus der Reihenfolge der Schichten die Wirkung verschiedener Jahreszeiten zu erkennen.

Ich habe gesucht, die Erscheinungen des Niederschlagens der Kieselsäure durch stufenweise Wirkung zu verändern, ähnlich wie es in der Natur durch die Kohlensäure geschieht.

Der erste Versuch gelang vollkommen. In mehrere Gefässe wurde auf eine concentrirte Lösung von Kalisilicat unter Vermeidung des Mischens der Flüssigkeiten, specifisch leichtere Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure gegossen; so dass also die Säure auf dem Silicat sich befand.

Es wurden dabei folgende Resultate beobachtet: sogleich bei der Berührung beider Flüssigkeiten bildet sich eine Schicht von opaker Kieselsäure, nach und nach verdickt sich die Schicht von der Seite des Silicats aus durch Zutreten häutiger, abgetrennter Schichten von durchsichtiger und durchscheinender Kieselsäure und in 8 Tagen erhielt ich auf diese Weise compacte Kieselschichten von mehr als einem Centimeter Dicke. Während dieser Zeit sättigen sich die Säuren nach und nach mit Kali. Als ich 5 Centim. dicke Schichten von Kalisilicat anwendete, war in weniger als einem Monat das Ganze in halbdurchsichtige und harte Kieselsäure verwandelt, während das Kali die condensirte Kieselschicht so lange durchdrungen hatte, als das obere Häutchen, welches den Ausgangspunkt dieser Kieselvegetation bildete, in Berührung mit freier Säure war.

Bei Angabe dieser Thatsachen will ich nicht entscheiden, ob es sich hier allein um eine durch die chemischen Affinitäten beschleunigte Diffusionserscheinung handelt oder ob die verschiedenen Reaktionen ihren Grund in der verschiedenen Dichtigkeit der Flüssigkeiten haben, welche durch die Reaktion selbst verändert wird. Jedoch wird man in keinem Falle unter diesen Umständen aus der

heterogenen Natur der osmotischen Membran, welche bei der Erscheinung gewirkt hat, einen Schluss ziehen können.

Die auf diese Art künstlich verdichtete Kieselsäure hat das schillernde Ansehen des Opals; ihre Conservirung in einer nicht völlig ausgetrockneten Atmosphäre wird uns ohne Zweifel ein Mittel an die Hand geben, diesen Stein mit allen charakteristischen Eigenschaften darzustellen.

Bei darauf folgenden Versuchen wurde Schwefelsäure angewendet, welche den Boden des Gefässes bedeckte und welche mit der Lösung des Kieselsilicats übergossen wurde. Es traten dieselben Zersetzungserscheinungen ein, das Kieselhäutchen verdickte sich mehr und mehr von der Seite der Kiesellösung und die Sättigung der Schwefelsäure zeigt sich durch den am Boden des Gefässes zunehmenden krystallinischen Niederschlag von schwefelsaurem Kali.

Ferner wurde auf kieselsaures Kali eine Schicht Salmiaklösung gegossen, auch hier schied sich Kieselsäure ab, während das Kali nach und nach die Kieselschicht durchdrang, um das zum Theil in die Luft entweichende Ammoniak zu ersetzen, Hierbei sind die chemischen Verwandschaften noch stark genug, um eine dicke und harte Kieselschicht zu bilden.

Die Erscheinung tritt langsamer ein, wenn man sich weniger energischer Reaktionen bedient. Nachdem ich gefunden hatte, dass das Chlornatrium mit den alkalischen Silicaten eine schwer lösliche Masse bildet, brachte ich auf eine Schicht von kieselsaurem Kali eine Lösung von Kochsalz und fand, dass sich die im Augenblicke der Berührung bildende Kieselschicht sehr langsam verdickte und mit der Zeit gar nicht mehr wuchs. Schichtet man auf beide Flüssigkeiten noch Alkohol, so entzieht dieser nach und nach das Alkali und veranlasst die allmählige Festwerdung der Kieselsäure oder eines sauren Silicats.

Meiner Ansicht nach sind diese Thatsachen von grossem Interesse, indem sie die Bildung natürlicher Kieselmassenerklären, in Fällen, wo nicht die Kohlensäure zur Festwerdung der Kieselsäure beitrug.

Ich habe meine Annahmen auf die allgemeine Bildung von Mineralien auf nassem Wege ausgedehnt und zu die-

sem Zwecke die verschiedensten Variationen der Versuche angestellt.

Sowie ich wusste, dass durch chemische Reaktion mehrerer Körper ein solches Kieselhäutchen entsteht, habe ich mehrere Flüssigkeiten von verschiedener Dichte übereinander geschichtet, deren Mischung einen Niederschlag geben musste.

Bei diesen zahlreichen Versuchen von allgemeinem Charakter operirte ich gleichfalls durch unmittelbaren Contact der Flüssigkeiten und suchte das am Grunde der schwereren Flüssigkeit entstehende Häutchen durch ein Netz von Platindrath künstlich vor dem Sinken zu hindern.

Gleichzeitig war ich darauf bedacht, das natürliche Häutchen zu beseitigen, indem ich zwischen die reagirenden Flüssigkeiten poröse Körper, z. B. verglühten Thon brachte und gelangte zu denselben Resultaten, erhielt sogar oft die prächtigsten Krystallisationen.

Als ich z. B. ein mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gefülltes poröses Gefäss in Salzsäure stellte, so dass beide Flüssigkeiten gleich hoch standen, war die Höhe der Bleilösung in weniger als einem Tage um ungefähr 1 Centim. gesunken, gleichzeitig waren im Gefässe die prächtigsten Nadeln von Chlorblei entstanden.

Die Essigsäure fand sich vermischt mit der Salzsäure und nach Abscheidung von allem Blei hatte die Salzsäure das von den Krystallen ausgekleidete Gefäss durchdrungen.

Auf gleiche Weise wurde von der Salzsäure das salpetersaure Silberoxyd oder Quecksilberoxydul zersetzt, jedoch ging unter den vorhandenen Bedingungen die Zersetzung zu rasch vor sich, weshalb die Chlorüre nicht krystallisirt erschienen.

Bei einem neuen Versuche mit viel grösserer Masse von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Salzsäure erhielt ich das Chlorür sehr schön krystallisirt. Durch ähnliche Reactionen habe ich krystallinischen phosphorsauren Kalk, Gyps, kohlensaures Zinkoxyd, Kupfereisencyanür etc. dargestellt. Die krystallinischen oder amorphen Körper bildeten sich bald in der Metalllösung; bald in der Lösung

des reagirenden Körpers; öfters unter sehr bedeutender Veränderung der vorher gleichen Niveaux.

Essigsaures Bleioxyd und salpetersaurer Baryt geben, wenn sie durch eine poröse Wand von Schwefelsäure getrennt werden, nach und nach Niederschläge von schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Baryt, welche stark an das Gefäss adhäriren. Die krystallinische Structur des letzten Salzes besonders ist nicht zu bezweifeln. Mit essigsaurem Bleioxyd und kohlensaurem Kali erhielt ich an der porösen Wand adhärirendes kohlensaures Bleioxyd in Warzen. Um einen Maassstab für die Verschiedenheiten dieser Reaktionen zu geben, führe ich an, dass Goldchlorid in ein poröses Gefäss gebracht und in eine Lösung von Eisenvitriol, unterschwefligsaures Natron oder Oxalsäure eingetaucht, nach wenig Tagen eine mehr oder weniger dicke krystallinische Ausscheidung von Gold an den Gefässwänden giebt.

Bei mehreren Reactionen gelangte ich zu guten Resultaten, wenn ich ähnlich wie bei Darstellung des krystallischen Hornsilbers (dies. Jour. 69 p. 58) einen enghalsigen Ballon gänzlich mit der reagirenden Flüssigkeit voll füllte und denselben so in eine andere Flüssigkeit umstürzte, dass keine Luft zutreten konnte. Sogleich bei der Berührung füllt sich der Hals des Ballons mit Niederschlag, durch theilweise Vermischung beider Flüssigkeiten entstanden; später tritt ein langsamer Austausch zwischen beiden Flüssigkeiten durch die unlösliche Schicht ein. Wird auf diese Weise essigsaures Bleioxyd in den Ballon und Salzsäure in das untenstehende Gefäss gebracht, so erhält man in sehr kurzer Zeit sehr schön krystallisirtes Chlorblei. Um die zu reichliche Bildung von amorphen Chlorblei zu verhindern, kann man beide Flüssigkeiten durch porösen Thon, einen Asbest- oder porösen Korkpfropfen oder durch ein kleines Stück Schwamm trennen, darf aber dadurch die Möglichkeit der Berührung nicht zu sehr erschweren. Eine dünne Scheibe von porösem Kork, zwischen beide Flüssigkeiten befestigt, gab mir oft die besten Resultate.

Bei dieser Uebereinanderschichtung von Flüssigkeiten scheinen die Reactionen nach und nach und stufenweise

in allen Höhen der Säule vor sich zu gehen und sich allmählich durch die ganze Flüssigkeit zu verbreiten. Ohne Zweifel sind die localen Veränderungen der Dichte oder der Temperatur bei diesen Erscheinungen zu berücksichtigen. Oft vermehrte sich das Volumen der flüssigen Masse, einige Mal ging der Krystallisation eine Art Baumbildung voran.

Als ich lufthaltiges Terpenthinöl auf Eisenvitriollösung goss, ohne einen Körper dazwischen zu bringen, entstand nach und nach am Berührungspunkte basisch-schwefelsaures Eisenoxyd. Die Reaction hat bald die ganze Eisenlösung durchschritten und die obere Schicht des Oels ist durch eine beträchtliche Quantität aufgelösten Eisenoxyds rothgelb gefärbt, wovon sich durch Kochen ein Theil niederschlug. Eine allmähliche Wirkung findet auch statt bei Berührung von lufthaltigem Terpenthinöl mit einer Auflösung von schwefliger Säure, es entsteht mit der Zeit Schwefelsäure.*) Ich habe selbst eine theilweise Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure beobachtet, als ich eine Schicht lufthaltiges Terpenthinöl über Ammoniakflüssigkeit brachte.

Durch Einwirkung von Oxalsäure und Weinsäure auf Chlorcalium und essigsauren Kalk erhält man krystallisirten oxalsauren oder weinsauren Kalk.

Indem man die Temperatur, die Dichtigkeit der Flüssigkeiten, den Druck, die Natur der porösen Körper etc. verändert, hoffe ich, dass man die meisten krystallisirten Mineralien künstlich wird darstellen können und dass es mit der Zeit durch Vervollständigung dieser Thatsachen möglich sein wird, auf genügende Weise einen Theil der Umwandlungen zu erklären, welche in den Organen der Pflanzen und Thiere vorgehen.

---

*) Dies Journ. 68, 129.

XLXI.
Beiträge zur Metallurgie des Kupfers.

Von

A. Dick.

(Philos. Magaz. XI. No. 74, p. 409.)

Nachstehende Versuche wurden angestellt, um die Ursache der charakteristischen Eigenschaften des gewöhnlichen zähen Kupfers und des zu jungen Kupfers zu erforschen. Zunächst möge kurz der Theil des Schmelzprozesses beschrieben werden, durch welchen das Kupfer in diesen Zuständen erhalten wird. Das unreine Kupfer wird in einem Flammenofen im Schmelzen erhalten, während eine beträchtliche Zeit hindurch eine oxydirende Flamme darauf wirkt. Dabei erhält man ein Kupfer, welches Kupferoxydul enthält, und eine Schlacke reich an Kupferoxydul. Der Zweck dieser Oxydation ist: so vollständig als möglich die letzten Spuren verschiedener Metalle und des Schwefels zu entfernen, die von der letztvorhergegangenen Behandlung darin geblieben waren. Dieses so mit Oxydul gesättigte Kupfer heisst bekanntlich übergaares Kupfer. Nach Entfernung der Schlacken wirft man Anthrazit auf die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers und taucht das eine Ende einer Stange von grünem Holz in das geschmolzene Metall. Durch die dabei entstehende Gasentwickelung entsteht ein starkes Aufwallen, welches das Kupfer schneller und vollständiger mit dem Anthrazit in Berührung bringt. Ist das Kupfer auf diese Art im höchsten Grade zähe und hämmerbar geworden, so wird es in Formen gegossen und heisst dann zähes hammergaares Kupfer. Ist aber die Behandlung mit der Holzstange über einen gewissen Punkt hinaus fortgesetzt, so verliert das Metall viel von seiner Zähigkeit und Hämmerbarkeit, und es ist bekannt unter dem Namen zu junges Kupfer (*overpoled*).

Bestimmung des Kupferoxyduls in übergaarem Kupfer.

Das zur Untersuchung genommene Stück wurde auf der Hafod-Hütte in Swansea 1848 bereitet. Etwas davon wurde ausgewalzt, so fein wie möglich, und in kleine Stücke zerschnitten.

Diese wurden in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glas in einem Strom trocknen Wasserstoffs geglüht und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Bei der Rothgluth wurde deutlich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, obwohl der Wasserstoff frei davon war. Es bildete sich ein geringer metallischer Anflug in dem kalten Theile des Rohres, der Blei enthielt. Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff ist bemerkenswerth, weil sie zeigt, dass das mit Kupferoxydul gesättigte Kupfer noch eine Spur Schwefel zurückhält. Die aufgefangene Menge Wasser betrug so viel, dass sich daraus 9,34—10,21 p. C. Oxydul berechnen liessen. Die Differenz in den Resultaten lehrt, dass diese Methode nicht sehr genau ist. Es wurde daher eine andere versucht.

In einem Thontiegel wurde ein bestimmtes Gewicht übergaares Kupfer geschmolzen, während man durch ein in dem durchbohrten Deckel desselben befestigtes Porzellanrohr Wasserstoff einleitete. Indessen hierbei spritzte das geschmolzene Metall so stark, dass man die umhergeschleuderten Kügelchen nicht sammeln konnte. Man entschloss sich daher, den nassen Weg der Analyse einzuschlagen und das Oxydul aus dem Verlust zu finden.

Eine gewogene Menge übergaares Kupfer wurde auf die bekannte Art in Salpetersäure gelöst und durch Kalilauge ausgefällt. Aus dem Gewichtsverlust als Sauerstoff genommen, berechneten sich in dem einen Fall 17,04 p. C., in dem anderen Fall 17,74 p. C. Oxydul.

Analyse des zähen hammergaaren Kupfers.

Bekanntlich kann dieses Kupfer nur unter besonderen Bedingungen umgeschmolzen werden, wenn es nicht seine Hämmerbarkeit theilweise verlieren soll. Karsten zeigte dass sein Gehalt an Kupferoxydul wesentlich den schlimmen

Einflüssen entgegenwirkt, welche die Beimengung fremder Metalle auf die Hämmerbarkeit ausübt.

Wenn daher auf dasselbe in geschmolzenem Zustand reducirende Substanzen einwirken, so wird das Oxydul reducirt und das Metall wird brüchig wie zu junges Kupfer; wenn aber eine oxydirende Flamme einwirkt, so entsteht zu viel Oxydul und das Metall wird brüchig wie übergaares Kupfer. Folgende Versuche wurden mit Rücksicht hierauf angestellt und zwar: mit hammergaarem Kupfer theils aus einem Zain von der Hafod-Hütte, theils mit käuflichem Draht oder Blech. Alle diese Sorten, in Wasserstoff umgeschmolzen, waren so brüchig, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur und noch mehr bei höherer Temperatur unter dem Hammer zerrissen. Ganz gleich verhielten sich unter Kohle umgeschmolzene Proben und hieran hatte nicht etwa aufgenommene Kohle schuld, denn wenn ganz reines Kupfer, durch Elektrolyse erhalten, unter Kohle geschmolzen wird, bleibt es völlig hämmerbar. Die in diesen und in folgenden Versuchen angewandte Kohle war übrigens vorher mit Salzsäure so viel als möglich von Aschen befreit.

Beweis für die Anwesenheit des Oxyduls in hammergaarem Kupfer.

Die Methode, durch Erhitzen in Wasserstoff den Gehalt an Oxydul zu ermitteln, gab dieselben schwankenden Resultate wie die oben angeführten analogen Versuche mit dem übergaaren Kupfer. Es zeigte sich etwas Schwefelwasserstoff und Blei. Der berechnete Gehalt an $\dot{C}a$ war 2,45 p. C.

Wurde Kupferdraht oder Folie in Wasserstoff erhitzt, so verschwand die glänzende Oberfläche und das Metall brach beim Biegen. Dasselbe fand statt beim Glühen in Kohlenoxyd oder Leuchtgas, und durch Erhitzen in Wasserdampf konnte die Geschmeidigkeit nicht wieder hergestellt werden. Der Verf. setzt dies auf Rechnung der durch Reduction des Oxyduls entstandenen Porosität; denn wenn dasselbe Metall zuerst in jenen Gasen geschmolzen, dann ausgewalzt und nun von Neuem darin erhitzt wird, so tritt jene Erscheinung nicht wieder ein. Eben so wenig ver-

ändert sich elektrolytisches Kupfer, in den Gasen erhitzt.

Beim Schmelzen von Kupferdraht unter Kohle wurde der Gewichtsverlust als Sauerstoff genommen und daraus der Gehalt an Oxydul berechnet. Dass während dieser Operation keine bemerkbare Menge Kohle vom Kupfer aufgenommen wurde, davon hatte man sich überzeugt. Das Resultat zweier Versuche war ein Gehalt von $Cu_2O = 3,10$ und 3,37 p. C. Inzwischen ist es sicherlich nicht richtig, allen Verlust beim Schmelzen als Sauerstoff in Rechnung zu setzen. Denn es fand sich bei mehren Kupferproben auf nassem Wege, dass das eine von 8,853 spec. Gew. 0,17 p. C. Blei, das andere von 8,733 spec. Gew. 0,29 p. C. Blei und 0,131 p. C. Antimon enthielt, eine dritte Probe endlich 0,27 p. C. Blei. Diese Metalle können im Kupfer ebenso gut mit Sauerstoff verbunden gewesen sein als das Kupfer selbst.

Wenn irgend eine dieser so verunreinigten Kupfersorten unter Kohle umgeschmolzen war, so wurden sie rothbrüchig, aber nicht kaltbrüchig. Russisches Kupfer enthält ebenfalls Sauerstoff, aber es wird nach dem Umschmelzen mit Kohle weder roth- noch kaltbrüchig und scheint demgemäss viel reiner von fremden Metallen zu sein als das englische Kupfer.

Einige Versuche, hammergaares Kupfer ohne Veränderung seines Oxydulgehaltes zu schmelzen, glückten nicht; denn das Flussmittel, Kochsalz oder Chlorcalcium, griff das Kupfer zu bedeutend an und man erlitt Verlust von 1,3—7,2 p. C,

Als beste Methode, das Kupfer auf Gehalt an Sauerstoff zu prüfen, empfiehlt der Verf., einen Streifen so dick wie ein Sixpencestück in einer reducirenden Atmosphäre zu erhitzen und alsdann auf seine Biegsamkeit zu untersuchen. Bei einigermassen vorhandenen Sauerstoff geht dieselbe mehr oder weniger verloren.

Zu junges Kupfer. Es ist eine allgemeine Annahme, dass die Brüchigkeit des zu jungen Kupfers durch die Anwesenheit von Kohle hervorgerufen werde. Aber der Verf.

ist nicht dieser Ansicht, wenigstens ist es zur Zeit noch nicht mit Sicherheit ausgemacht. In allen Proben, die er untersuchte, mochte hammergaares Kupfer oder käuflicher Draht oder Blech mit Kohle umgeschmolzen sein, fand er Antimon oder Blei oder beides. Directe Zusätze dieser beiden Metalle in denselben Mengen, in welchen sie sich im zu jungen Kupfer zu finden pflegten, zu reinem Kupfer bewirkten dessen Brüchigwerden in demselben Grade wie im zu jungen Kupfer. Demnächst wurden eine Reihe Versuche angestellt, um den Einfluss derjenigen Körper zu ermitteln, welche zufolge des Verfahrens beim metallurgischen Process mit dem zu jungen Kupfer möglicher Weise in Berührung kommen und eine Verbindung damit eingehen können.

Da ein Gemenge von sehr viel Kupfer und etwas Kupferstickstoff, welches durch Rothglühen des Kupfers in Ammoniakgas sich bilden soll (nach Thénard, Savart und Despretz s. Gmelins Handb. 4. Aufl. III, p. 415) als äusserst brüchig beschrieben wird, so wiederholte der Verf. diesen Versuch, erhielt aber dabei, wie auch Schrötter (s. Gmelin a. a. O.), negative Resultate rücksichtlich der Aufnahme von Stickstoff. Allerdings bemerkte auch er unter den genannten Umständen das Brüchigwerden des Kupfers und eine Verminderung des spec. Gew, eines Drahtes von 8,733 auf 8,64; aber diese kommen nicht auf Rechnung aufgenommenen Stickstoffs, sondern reducirten Oxyduls und zwar scheint Ammoniak das hammergaare Kupfer brüchiger zu machen als die andern reducirenden Gase, ohne dass man dafür einen besondern Grund anzugeben wüsste. Dass aber dabei kein Stickstoff aufgenommen werde, schliesst der Verf. aus einem Gegenversuch mit reinem elektrolytischem Kupfer, welches völlig hämmerbar blieb und weder sein absolutes noch sein spec. Gew. änderte. Auch entwich hierbei das übergeleitete Ammoniakgas ohne scheinbere Veränderung, während beim Glühen von hammergaaren Kupfer in Ammoniak jedes Mal eine Entwicklung von Wasser bemerkbar war. Wird ein oxydulhaltiges Kupfer lange Zeit in Ammoniak geglüht,

so geht die Reduction bis ins Innerste und man kann dann ein solches Kupferstück im Mörser zerreiben.

Die Verbindung des Siliciums mit Kupfer kennt man schon aus Berzelius' Angaben. Es war wohl denkbar, dass zu junges Kupfer Silicium enthalten könne. Aber beim Auflösen von solchem Kupfer in Säuren und genauer Forschung nach Kieselerde fand sich von letzterer keine Spur vor. Es wurden daher einige besondere Versuche zur Darstellung des Silicium-Kupfers angestellt, um dessen praktische Eigenschaften zu prüfen. Eine solche Probe von 1,82 p. C. Siliciumgehalt sah der Bronze ähnlich, war aber mehr roth und zäher, härter als Kupfer und von 8,70 spec. Gew.; sie war in der Kälte dehnbar, aber rothbrüchig, wurde durch Hämmern hart und durch Ausglühen wieder weich, in Salpetersäure lief sie sckwarz an, in einem Gemenge aus Salpeter- und Flusssäure nicht. Um ein Gussstück daraus zu fertigen, war höhere Temperatur als bei der Bronze erforderlich, aber die Oberfläche des Gussstücks erschien gut.

Nach Karsten ist ein Gehalt von 0,05 p. C. Kohle schon hinreichend, um Kupfer rothbrüchig zu machen. Vor einigen Jahren glühte Dr. Percy bestes Kupfer fein vertheilt mit Holzkohlenpulver mehre Stunden lang und schmolz nachher die Metallbruchstücke zusammen, der so erhaltene Regulus war kalt sehr dehnbar, aber rothbrüchig. Bei der Untersuchung ergab sich, dass das Metall eine merkbare Menge Silicium und etwas Eisen und Phosphor enthielt. — Wurde elektrolytisches Kupfer unter Kohle geschmolzen, die mit Salzsäure ausgezogen war, so blieb es dehnbar in der Kälte wie in der Hitze. Eben solches Kupfer, mit Kohle $^1/_2$ Stunde lang zur Weissgluth erhitzt und in eine Eisenform gegossen oder in einen Tiegel voll Kohle weiss geglüht und langsam im Ofen erkalten gelassen, zeigte sich bearbeitbar wie gewöhnliches Kupfer. Es scheint demnach, als ob die Kohle das Kupfer nicht brüchig mache; ob sie aber von schlimmerem Einfluss sei auf die fremden Beimengungen, welche dem Kupfer schädlich sind, wurde im zu jungen Kupfer nicht untersucht, da das zähe hammergaare Kupfer immer Oxydul, also keine

Kohle enthält und im Wasserstoff geschmolzen sich ebenso verhält wie unter Kohle geschmolzen, die Differenz im Grade der Brüchigheit aber schwer beurtheilt werden kann.

Der Verf hat eine Menge Versuche angestellt, um die Anwesenheit von Kohle im Kupfer, welches unter Kohle geschmolzen war, nachzuweisen; aber es ist ihm bis jetzt nicht gelungen.

Veränderungen im Ansehen und den Eigenschaften des auf verschiedene Arten geschmolzenen und gegossenen Kupfers.

Unter Kohle geschmolzenes und im Tiegel erkaltetes Kupfer zeigt auf der Oberfläche stets Merkmale krystallinischer Structur, namentlieh in dem etwas vertieftem Theil der Mitte. Bekanntlich bietet solches Kupfer, in Formen gegossen, während des Erkaltens bisweilen die Erscheinung des Spratzens dar und erstarrt mit rauher jedoch leidlich ebener Oberfläche. Zu andern Zeiten spratzt das Gussstück nicht und erstarrt mit glatter Oberfläche, aber dann ist letztere nicht eben, sondern hat auf ihrem mittleren Theil einen Rücken. Diese Gestalt rührt davon her, dass ein Theil des noch flüssigen Metalls während des Erstarrens nach der Mitte und der Oberfläche zu gepresst wurde. Beide Gussstücke lassen auf dem Bruch eine grosse Anzahl Höhlungen bemerken, deren Richtung in der Regel von den Seiten und dem Boden der Form nach der Mitte der Oberfläche geht; manche endigen auf der Oberfläche wie kleine Krater. Aber die Grösse der Höhlungen ist in beiden Stücken sehr verschieden, indem das nicht spratzende Gussstück auf dem Bruch nur blasig aussieht zufolge der kleinern Höhlungen die es enthält. Die Ursache für die Entstehung der Höhlungen ist bei beiden augenscheinlich dieselbe, aber mit verschiedener Intensität wirkend, nämlich Gasentwickelung.

Die gewöhnliche Annahme, dass das sich hierbei entwickelnde Gas Sauerstoff sei, verwirft der Verf., weil einerseits das übergaare und zähe hammergaare Kupfer, die stets Sauerstoff enthalten, während des Erstarrens keinen Sauerstoff abgeben, andererseits weil die Oberflächen der

Höhlungen völlig metallisch glänzend sind. Vielmehr hält der Verf. das sich entwickelnde Gas entweder für Kohlensäure oder Kohlenoxyd oder schweflige Säure.

Dass bei dem Giessen des Kupfers die Luft, durch welche das flüssige Metall strömt, von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit des erkalteten Gussstücks sei, lehrten mehre Versuche. Lässt man das geschmolzene Metall im Tiegel unter Kohle erstarren, so wird es nie blasig und hat eine glänzende glatte Oberfläche. Giesst man es durch eine Atmosphäre von Leuchtgas, so wird es ebenfalls dicht und spratzt nicht. Der Verf. empfiehlt das letztere Verfahren auch im Grossen, um gute Gussstücke zu erhalten. Der Tiegel wird mit einem Deckel mit zwei Löchern bedeckt, von denen das eine zum Ausguss dient. Auf die Form wird ebenfalls ein zweimal durchlöchertes Eisenblech gedeckt, durch dessen eine Oeffnung ein Strom von Leuchtgas eingelassen wird, während es aus der andern ausströmt, und durch diese das Metall einläuft. Man erhält auch dichtes Kupfer, wenn etwas feines Kohlenpulver in die Form eingestreut und der Tiegel sehr nahe an den Einguss der Form gehalten wird, damit das Kupfer nur äusserst kurze Zeit mit der Luft in Berühruug sei.

Die Gasentwicklung erklärt der Verf. sich so, dass vorhandenes Kupferoxydul und Kohlenkupfer oder Schwefelkupfer sich gegenseitig zersetzen und der Sauerstoff des Cu_2O an Kohle oder Schwefel übertragen wird; aber es ist immerhin merkwürdig, dass erst im Erstarrungsmoment die Entwickelung des Gases vor sich geht.

Dass die Farbe eines dichten und blasigen Gussstücks etwas verschieden erscheinen, beruht auf der ungleichen Lichtreflexion von den Höhlungen des blasigen Stücks. Letzteres gleicht auf dem Bruch oft einem dichten Gussstücke, hat aber nicht den seidenartigen Glanz und eine mehr lachsrothe Farbe.

Hämmerbarkeit und Ductilität scheinen bei dichtem und blasigem Kupfer gleich gross zu sein, wiewohl ein blasiger Barren, ehe er gehämmert oder gewalzt ist, unter dem Hammer leichter bricht, als ein dichter. Ob aber die Zähigkeit des Drahts von einem blasigen eben so gross

ist als die von einem dichten Stück, und ob die Angreifbarkeit eines Bleches aus blasigem Kupfer durch ätzende Flüssigkeiten grösser sei, ist nicht durch Versuche ermittelt.

Folgendes sind die spec. Gew. des unter Kohle geschmolzenen elektrolytisch erhalten Kupfers bei verschiedener Behandlung:

Blasiges Gussstück, wie gewöhnlich dargestellt	8,535
„ „ ein anderer Abschnitt	8,505
„ „ Draht davon, unausgeglüht,	8,916
„ „ „ „ ausgeglüht	8,919
Gussstück aus einer mit reichlicher Kohle gefüllten Form	8,946
Dasselbe, ein andrer Ausschnitt	8,952
Ein ähnliches Gussstück	8,922
„ „ „ Draht davon, unausgeglüht	8,952
Unausgeglühter Draht aus Kupfer, welches im Tiegel unter Kohle erstarren gelassen ist	8,937
Derselbe Draht, nach dem Ausglühen	8,930
Barren, in Leuchtgas gegossen	8,948
„ „ „ „ anderer Abschnitt	8,958

LII.

Analysen norwegischer Mineralien.

(Fortsetzung von Bd. LXVI, 447.)

Zur Ergänzung ihrer früheren Mittheilungen über mehre theils neue theils seltene norwegische Mineralien haben D. Forbes u. T. Dahll die weiteren Resultate ihrer Untersuchung über Alvit, Euxenit, Tyrit und Yttrotitanit vorgelegt (*Nyt Magazin för Naturvidensk. IX. p.* 14.).

Alvit.

Die Isomorphie dieses Minerals mit dem Zirkon deduciren die Verf. aus Messungen, zufolge denen sie die Neigung der Flächen in den Endkanten (Polkantenwinkel) = 123° 30′ und in den Seitenkanten = 84°,2′ 20″ fanden.

Die Messungen wurden mit den Reflexionsgoniometer angestellt und zwar in der Art, dass die zu wenig glänzenden Flächen der Krystalle mit ausserordentlich dünn gespaltenen Glimmerblättchen überklebt wurden. Es sind Combinationen eines Quadratoctaëders mit zugehörigem und nicht zugehörigem Prisma, rücksichtlich deren Gestalt wir auf die Zeichnung in der Originalabhandlung verweisen. Im Granit bei Helle sind die Krystalle auf einem rostfarbenen Feldspath aufgewachsen und von Quarz umhüllt, bei Alve finden sie sich in einer mit dünnen Glimmertafeln abwechselnden Feldspathlage, an deren Berührungsfläche sie sich bildeten, halb im Feldspath, halb im Glimmer liegend. Der im Glimmer steckende Theil des Krystalls ist dünner und weniger vollständig ausgebildet als der im Feldspath befindliche.

Euxenit.

Die Analysen dieses Minerals ergaben nachstehendes Resultat, in welchem der Ausdruck Columbsäure, der von Hatchett 1801 vorgeschlagen wurde, für das Gemenge der Säuren gewählt ist, das aus Tantalsäure und Niobsäure besteht. Ob im Euxenit zugleich Tantalsäure enthalten, ist ungewiss, da noch keine sichere Trennungsmethode derselben bekannt ist. Eben so wenig verdient die Angabe über die relativen Mengen der Columbsäure und Titansäure besonderes Vertrauen, da auch diese beiden sich schwer genau scheiden lassen. Daher haben die Verf. keine Formel für den Euxenit aufgestellt.

Columbsäure	38,58
Titansäure	14,36
Thonerde	3,12
Kalkerde	1,38
Talkerde	0,19
Yttererde	29,35
Ceroxydul	3,31
Eisenoxydul	1,98
Uranoxydul	5,22
Wasser	2,88
	100,37

Eine neue Fundstätte dieses Minerals ist der Feldspathbruch auf Mörefjär bei Näskilen, wo es auf dieselbe Art wie bei Alve vorkommt.

Tyrit.

Die Zusammensetzung dieses Minerals, dessen Eigenschaften früher (a. a. O.) angegeben sind, wurde durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure ermittelt. Dabei bleibt die Columbsäure als ein weisses Pulver zurück, welches beim Erhitzen eine citronengelbe Farbe annimmt, aber beim Abkühlen wieder völlig weiss wird.

Das Resultat der Analyse war

Columbsäure	44,90
Thonerde	5,66
Kalkerde	0,81
Yttererde	29,72
Ceroxydul	5,35
Uranoxydul	3,03
Eisenoxydul	6,26
Wasser	4,52
	100,25

Yttrotitanit.

Die Analyse eines Bruchstücks von den grossen Krystallen von Askerö (s. dies. Journ. LXVI 445) gab folgende procentige Zusammensetzung:

Kieselsäure	31,33	mit	15,06	Sauerstoff
Titansäure	28,04	„	11,18	„
Thonerde	8,03	„	3,75	„
Beryllerde	0,52	„	0,32	„
Kalkerde	19,56	„	5,56	„
Yttererde	4,78	„	0,95	„
Eisenoxydul	6,87	„	1,52	„
Manganoxydul	0,28	„	0,06	„

Vergleicht man Scheerer's und A. Erdmann's Analysen des Yttrotitanits von Buö mit der obigen, so ergiebt sich eine bedeutende Schwankung im Yttererdegehalt. Man könnte annehmen, dass in dem Mineral von Askerö ein Theil Yttererde durch Kalkerde ersetzt sei, und dann wäre der Yttrotitanit ein Titanit, in welchem jener partielle Ersatz statt gefunden hat.

Die complicirte Formel A. Erdmann's:

$$3\dot{C}a\dddot{S}i_2 + \left.\begin{matrix}\dddot{A}l\\ \dddot{F}e\\ \dddot{M}n\end{matrix}\right\}\dddot{S}i + \dot{Y}\ddot{T}i_3$$

schlagen die Verf. vor, mit der einfacheren

$$(\dot{R}_3 + \dddot{R})\dddot{S}i\,{}^2/_3$$

zu vertauschen, vorausgesetzt nämlich, dass die vorhandene Titansäure als Base vorhanden angesehen wird; denn dann ist das Sauerstoffverhältniss der Kieselsäure zu den Basen = 15,06 : 23,34 = 2 : 3,

Jedenfalls muss man zufolge der Winkelmessung den Yttrotitanit als isomorph mit dem Titanit betrachten, worauf auch schon Miller und Dana aufmerksam gemacht haben.

LIII.

Untersuchungen über Chinolin und dessen Homologe.

Von

Grev. Williams.

(*Chem. Gaz.* 1856. No. 330. p. 261. No. 331 p. 283.)

Im Eingang zu der Mittheilung über seine weiteren Untersuchungen des Chinolins beleuchtet der Verf. zunächst die Gründe, aus welchen man eine sehr nahe Beziehung des Chinolins zum Chinin und die Hoffnung herleitete, letzteres Alkaloïd aus ersterem möglicher Weise darstellen zu können. Zuerst war es die Annahme, dass Chinolin das einzige basische Zersetzungsprodukt des Chinins durch Kali sei. Den Ungrund dieser Voraussetzung hat der Verf. schon früher (s. dies. Journ. LXVI, 334) nachgewiesen. Demnächst war es die von Hofmann für das aus Steinkohlentheer dargestellte Chinolin angenommene Zusammensetzung $C_{18}H_8N$.

In der That konnte man erwarten, dass, wenn das Chinolin durch Jodmethyl in eine Ammoniumbase sich verwandeln liess, das neue Produkt mit Silberoxyd Chinin liefern würde, analog der Zersetzung des Tethrätylammoniumjodids in Teträthylammoniumoxyd, nämlich:

$$\underbrace{C_{18}{}^{C_2H_3}_{H_8}NJ}_{\text{Chinolinmethyl-ammoniumjodid.}}, \dot{H} \text{ u. } \dot{A}g = C_{20}H_{12}NO_2 \text{ u. } AgJ.$$

Indessen haben die frühern Versuche des Verf. (s. dies. Journ. LXVI, 338) gelehrt, dass das Chinolin nicht aus $C_{18}H_8N$ sondern aus $C_{18}H_7N$ bestehe, also die Methylverbindung aus $C_{18}{}^{C_2H_3}_{H_7}NJ$. Ausserdem ist die Einwirkung des Silberoxyds auf die Aethyl- und Methyl-Verbindungen jener zusammengesetzten Nitrilbasen ganz anders und viel complicirter als auf die der Ammoniumbasen mit Alkoholradicalen.

Aber es stehen der künstlichen Darstellung des Chinins aus Chinolin auf vorhergenannte Art noch andere Gründe im Wege: das Chinin ist nach den Versuchen Streckers eine Nitrilbase, das Chinolin gleichfalls, wenn also letzteres erst durch Uebergang in eine Ammoniumbase zu Chinin werden kann, so muss diese Ammoniumbase eine ganz andere rationelle Zusammensetzung haben als das Chinin.

Die Eigenschaften des Chinolins und dessen Verbindungen scheinen bis jetzt fast gar nicht bekannt zu sein, denn man findet darüber sehr irrthümliche Angaben, z. B. dass seine Salze nicht leicht krystallisiren, während der Verf. gerade das Gegentheil behauptet. Die Zahlen der Analysen Hofmann's und Bromeis' stimmen im Kohlenstoffgehalt besser mit der Formel $C_{20}H_9N$ als mit $C_{18}H_7N$ und da sich Lepidin, welches Chinolin stets begleitet, nur um 0,21 p. C. Kohlenstoff vom Chinolin unterscheidet, so war erst die Reindarstellung von Chinolinpräparaten erforderlich, ehe die Analyse eine Entscheidung geben konnte. Das Platindoppelsalz lässt sich am leichtesten rein erhalten, da es viel unlöslicher ist als die correspondirende Verbindung aus der Anilinreihe. Daher wählte der Verf. dasselbe zur Prüfung der verschiedenen fractionirten Destillationsprodukte und untersuchte es theils durch eine Platinbestimmung, theils auch durch organische Verbrennung. Schon früher (s. dies. Journ. LXVI, 338) sind Analysen des

Platinsalzes gegeben, zu dessen Bereitung das bei etwas niedrigerer Temperatur übergegangene Produkt gedient hatte, als zu dem nachfolgenden Analysen verwendet worden ist. Diese sind nämlich angestellt mit einem Salz, dargestellt aus dem in der vierzehnten Rectification gewonnenen Antheil von 238° Siedepunkt, welcher wahrscheinlich sehr nahe der wirkliche Kochpunkt des Chinolins ist.

Es wurden erhalten:

				Mittel.	Berechnet nach	
C	32,36			32,36	C_{18}	32,19
H	2,74			2,74	C_8	2,39
Pt	29,30	29,26	29,30	29,29	Pt	29,51
					N	4,17
					Cl_3	31,74

Der kleine Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff kommt auf Rechnung noch beigemengten Lepidins, dessen Platinsalz mit dem des Chinolins nahezu gleiche Löslichkeit besitzt und wäre nicht zuvor durch sehr oft wiederholte Fractionirung das Lepidin zum grössten Theil abgeschieden gewesen, so würde man wie Laurent stets ein zur Analyse ungeeignetes Gemenge beider Platindoppelsalze erhalten haben.

Das Chinolin-Platinchlorid ist in 893 Th. Wasser von +15°,5 C. löslich. Alle nachstehend erwähnten Salze sind aus Chinolin dargestellt, welches durch Destillation des Cinchonins mit Kalihydrat gewonnen war. Die Reindarstellung des Chinolins aus Kohlentheer ist äusserst mühsam, gelingt jedoch auch, wie die Zahlen von Hofmann's Analysen des Platinsalzes zeigen.

Chinolin-Goldchlorid scheidet sich in schlanken canariengelben Nadeln aus $C_{18}H_7NHCl + AuCl_3$, die nur wenig in Wasser löslich und völlig luftbeständig sind. Sie enthalten, bei 100° getrocknet 41,85 p. C. Gold, obige Formel verlangt 42,0 p. C.

Chinolin-Palladiumchlorür bildet kastanienbraune Krystalle, ist nur mässig in Wasser löslich und giebt erst bei sehr starker Hitze alles Flüchtige ab. Es besteht aus $C_{18}H_7NHCl + PdCl$ und enthält 20,96 p. C. Pallad., gefunden 21,18 p. C.

Die Angabe Hofmanns, dass dieses Salz dem des Anilins gleiche, stimmt nicht mit der Müller's über das letztere, denn dieser nennt es gelb.

Chinolin-Cadmiumchlorid scheidet sich in weissen Nadeln aus, wenn die Lösungen beider Salze nicht zu concentrirt sind, sonst erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei. Man wäscht mit Alkohol aus, worin die Verbindung weniger löslich ist und erhält aus der Waschflüssigkeit nach einiger Zeit zolllange Nadeln. Sie sind luftbeständig, verlieren bei 100° 2 Atom Wasser und bestehen dann aus $C_{18}H_7NHCl + 2CdCl$; bei höherer Temperatur verflüchtigen sie sich völlig.

Mit *basischem Uranchlorid* vereinigt sich das *salzsaure Chinolin* zu schönen gelben Prismen, die sich aus verdünnten Lösungen des salzsauren Uranoxyd-Ammoniaks bei Zusatz des Chinolinsalzes ausscheiden, bei Vermischung concentrirter Lösung erstarrt die ganze Flüssigkeit. Bei 110° C. besteht das Salz aus $C_{18}H_7NHCl + \text{Ʉ}ClO_2$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	31,87	32,05
H	2,77	2,37
Cl	20,97	21,07

Zweifach oxalsaures Chinolin bildet eine weisse krystallinische weiche Masse, wenn 24,3 Th. Chinolin und 16,5 Th. trockne Oxalsäure in wenig Wasser gelöst werden; ein paar Mal aus Alkohol umkrystallisirt bildet es seidenglänzende Nadeln, die aus $C_{18}H_7N\dot{H}\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$ bestehen, aber bei 100° unter Entwickelung von Chinolin sich zu zersetzen beginnen. Aus diesen Angaben sind die Widersprüche in Runge's und Hofmann's Beschreibung des oxalsauren Chinolins nicht zu lösen.

Salpetersaures Chinolin erhielt der Verf. beim Abdampfen der Lösung von Chinolin in etwas überschüssiger verdünnter Salpetersäure im Wasserbade als teigige Masse, die beim Erkalten erstarrte; aus heisser alkoholischer Lösung in weissen Nadeln, die bei 100° nicht schmolzen und luftbeständig waren. Hofmann dagegen theilt mit, dass das von ihm unter einer Glasglocke erhaltene Salz in mässiger Wärme schmilzt und an der Luft schnell blutroth

werde. Dies hält der Verf. für ein Zeichen von Unreinheit. Die Analyse des vom Verf. dargestellten Salzes führt zu der Formel $C_{18}H_7N\dot{H}\dddot{N}$.

Mit rauchender Salpetersäure verbindet sich Chinolin unter heftigen Erscheinungen und die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einer prächtig krystallinischen Masse; dabei entsteht weder Nitrochinolin noch ein anderes Zersetzungsprodukt.

Zweifach chromsaures Chinolin scheidet sich bei Zusatz von überschüssiger verdünnter Chromsäure als eine etwas harzähnliche Masse aus, die bei Berührung mit einem Glasstab krystallinisch wird. Filtrirt man und löst die ausgewaschene Substanz in heissem Wasser, so erhält man nach dem Erkalten glänzende gelbe Nadeln, die beim Glühen heftig verpuffen, bei vorherigem Zusatz von Salzsäure jedoch sich ruhig zersetzen und Chromoxyd hinterlassen. Vorsichtig bei 100° getrocknet besteht die Verbindung aus $C_{18}H_7N\dot{H}\dddot{C}r_2$, in 100 Th. aus

				Berechnet.
C	45,08			45,11
H	3,49			3,34
Cr		22,40	22,28	22,31

Der Verf. hat vergeblich versucht, nach Hofmanns Vorgang aus dem Chinolin des Kohlentheers mit Chromsäure eine krystallinische Verbindung zu bereiten; selbst nachdem die durch Chromsäure verharzbaren Beimengungen zerstört waren, erhielt man aus dem mittelst Kali abdestillirten Chinolin bei Zusatz von Chromsäure nur Oeltropfen. Eben so verhielt sich das aus dem Kohlentheer erhaltene, aus seinem Platinsalz abdestillirte Lepidin.

Dampfdichte des Chinolins. Da der Verf. bei dem Chinolin aus Cinchonin nicht die von Hofmann bei dem aus dem Steinkohlentheer beobachteten Uebelstände rücksichtlich einer Zersetzung in hoher Temperatur zu scheuen hatte, so nahm er die Dampfdichte und fand für das zwischen 238°—243° Uebergegangene 4,519, spec. Gew. zu 4 Volum. Dampf, die Rechnung verlangt 4,4583.

Methyl-Chinolinjodid erhält man in schönen Krystallen, wenn Methyljodid und Chinolin in verschlossenen Röhren

10 Minuten lang auf 100° erhitzt werden. Durch Behandlung mit Silberoxyd zersetzt sich das Salz in Jodsilber und eine stark alkalische Lösung, die wenig beständig ist und mit Kali erhitzt einen stechenden Geruch verbreitet, der vielleicht von Methylamin herrührt.

Zersetzt man die Auflösung des krystallisirten Jodids nach einander durch salpetersaures Silberoxyd, Salzsäure und Platinchlorid, so bildet sich ein schwerlösliches Platindoppelsalz, welches aus $C_{20}H_9NHCl + PtCl_2$ besteht, also isomer mit Lepidin-Platinchlorid ist, aber sonst keine Aehnlichkeit mit diesem hat.

Die Analyse ergab in 100 Th.

					Berechnet.
C	34,66	34,52			34,33
H	3,11	3,00			2,86
Pt			28,20	28,19	28,33

Aethyl-Chinolinjodid bildet sich auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung. Hat man den Ueberschuss von Jodäthyl abdestillirt und die rückständigen Krystalle in wenig heissem Alkohol gelöst, so erhält man beim Abkühlen anscheinend cubische Krystalle, die sich leichter in Wasser als in Alkohol lösen, bei 100° vorübergehend blutroth werden, aber an dieser Eigenschaft durch Wiederholung des Verfahrens viel verlieren. Bei 100° getrocknet bestehen sie aus $C_{22}H_{11}NHJ$, in 100 Th. aus

		Berechnet.
C	46,53	46,32
H	4,41	4,21
J	44,12	44,56

Das *Platinsalz des chlorwasserstoffsauren Aethyl-Chinolins*, auf die bei der Methylverbindung angegebene Art erhalten, ist wenig löslich und scheidet sich als goldgelber Niederschlag, $C_{22}H_{11}NHCl + PtCl_2$, aus.

Aethyl-Chinolinammoniumoxyd, nach der bekannten Methode dargestellt, ist eine farblose stark alkalische Flüssigkeit, die Kupfer-, Eisenoxyd-, Bleisalze und Quecksilberchlorid fällt und aus Salmiak Ammoniak austreibt. In Wasserbadhitze zersetzt sie sich unter carmoisinrother, an den eingetrockneten Rändern mit smaragdgrüner Farbe,

die bald in schönes Blau übergeht; bei Zusatz von Silberoxyd zur Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes entweicht in Wasserbadwärme ein flüchtiges die Augen stark reizendes Produkt.

Einwirkung des schwefelsauren Silberoxyds auf Aethyl-Chinolinjodid. Vermischt man die Lösung beider Salze, so scheidet sich Jodsilber aus und das anfangs farblose Filtrat wird beim Eindampfen im Wasserbade bei gehöriger Concentration carmoisinroth, an den eingetrockneten Rändern aber dunkelblau. Die völlig trockne Masse ist schwarzroth mit kupferigem Glanz und löst sich in Wasser zu einer dunkel-carmoisinrothen Flüssigkeit, die durch Ammoniak rosenroth, durch Salz- oder Salpetersäure scharlachroth wird. Durch Kalilauge wird die carmoisinrothe Lösung bläulich, indem sich ein violetter Niederschlag bildet, der in Wasser nur wenig, in Alkohol mit carmoisinrother Farbe löslich ist; auch in Salzsäure löst er sich und die Lösung giebt mit Platinchlorid einen voluminösen Niederschlag. Das Platindoppelsalz enthält einen Körper von höherem Atomgewicht als das Aethyl-Chinolin. Augenscheinlich ist in der rothen Lösung eine neue Base, die vielleicht ein höheres Oxydationsprodukt des Aethyl-Chinolins ausmacht, aber nicht rein erhalten werden konnte.

Amyl-Chinolinjodid scheidet sich leicht aus einer Mischung von Jodamyl und Chinolin in schönen Krystallen aus, wenn dieselbe mehrere Stunden lang bei 100° in zugeschmolzenem Rohr erhalten wurde. Es besteht aus $C_{28}H_{18}NJ$ $= C_{18}\begin{matrix}H_6\\C_{10}H_{11}\end{matrix}N, HJ$.

Stellt man aus der Verbindung durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, darnach von Salzsäure die chlorwasserstoffsaure Verbindung dar und fügt zu dieser Platinchlorid, so scheidet sich ein nur wenig in Wasser und gar nicht in Aether-Alkohol lösliches Platinsalz aus, welches bei 100° getrocknet aus $C_{28}H_{17}NHCl + PtCl_2$ besteht.

Chlor wirkt auf *Chinolin* anders als Gerhardt angiebt, wenn man Temperaturerhöhung vermeidet. Wird Chinolin in ein Chlorgas enthaltendes Gefäss getropft und ruhig stehen gelassen, so bildet sich ein gelbes Oel, welches

durch Wasser zersetzt wird und einen weissen unlöslichen Körper hinterlässt.

Chloracetyl wirkt heftig auf Chinolin und giebt damit einen krystallinischen Rückstand von so grosser Zerfliesslichkeit, dass man ihn nicht analysiren kann.

Vorkommen der Chinolin-Reihe im Steinkohlentheer. Um die Richtigkeit seiner Muthmassung zu prüfen, dass das Chinolin nicht das einzige Glied einer homologen Reihe sei, welches im Steinkohlentheeröl vorkommt, unterwarf der Verf. 50 Gallonen Oel von sehr hohem Siedepunkt und grösserem spec. Gew. als Wasser einer Untersuchung. Es wurde das Oel mit Schwefelsäure behandelt, die saure Flüssigkeit mit Kalk destillirt und von dem Uebergegangenen der zu Boden gesunkene Theil in Arbeit genommen. Durch salpetrigsaures Kali und Salzsäure wurden die Glieder der Anilinreihe, die beigemengt waren, zerstört und es schied sich nur noch wenig eines schweren Oels auf dem Boden aus, welches Phenylhydrat enthielt. Die davon abgegossene saure Flüssigkeit wurde in einer Retorte mit einem Wasserdampfstrahl behandelt, wobei einige nicht basische Beimengungen z. B. Naphthalin sich entfernten und aus dem durch Kohle filtrirten Retorteninhalt schied man mittelst Kali die Basen ab. Diese, durch einen Scheidetrichter abgezapft und über Kalistücken getrocknet, wurden mehr als hundert fractionirten Destillationen unterworfen und lieferten Destillate zwischen 177° und 274° C. Siedepunkt. Da die Anwesenheit des Chinolins in diesen Basen schon fest stand, so suchte der Verf. zunächst das Lepidin, dessen Eigenschaften er schon früher (s. dies. Journ. LXVI, 339) ermittelt hatte. Der Geruch des Lepidins aus dem Steinkohlenöl ist genau derselbe wie der des Lepidins aus dem Cinchonin, aber dasselbe behält in seinen Salzen, auch wenn es noch so sehr gereinigt war, einen Beigeruch, der an Naphthalin erinnert, und giebt nur äusserst schwierig gut krystallisirbare Salze; namentlich ist mit Chromsäure nur eine ölige Verbindung zu erhalten, ähnlich der des Chinolins. Im Uebrigen reagirt das aus Kohlenöl dargestellte Lepidin gegen Salpetersäure und andere Stoffe eben so wie das aus Cinchonin

gewonnene. Der Verf. glaubt daher, dass beide Lepidine zwar isomer, aber nicht identisch seien oder dass sich das aus Kohlenöl in einer besonderen Modification befinde und als Bestätigung dafür diene auch der Unterschied im Siedepunkt und spec. Gew.; denn der geringste Siedepunkt von den Basen des Steinkohlenöls, bei welchem das Produkt die genaue Zusammensetzung des Lepidins besitzt, ist 252—257° C., während derselbe unter den Produkten aus Cinchonin bei 266—271° C. liegt. Das spec. Gew. des Kohlenöl-Lepidins ist = 1,072 bei + 15° C., also selbst geringer wie das des Chinolins, obwohl es eine Stufe höher in der Reihe steht. Aehnliche Ungeneigtheit zum Krystallisiren beobachtete der Verf. auch an den Basen der Pyridinreihe, wenn sie aus Knochenöl, Steinkohlenöl und bituminösem Schiefer erhalten waren, gegenüber denen, die aus Cinchonin dargestellt wurden.

Das Lepidin-Platinsalz, aus Kohlenöl gewonnen, bleibt kurze Zeit nach der Fällung weich und wird dann erst krystallinisch, unterscheidet sich aber in der Zusammensetzung von dem aus Cinchonin erhaltenen nur durch einen Mehrgehalt von 0,49 C. und 0,09 H. in 100 Th.

Aethyl-Lepidinjodid, aus Kohlenöl dargestellt, scheidet sich bei der Behandlung nach der oben bei dem Chinolin angeführten Art in braunen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren schön canariengelb werden. Bei 100° zeigen sie dieselbe Farbenänderung wie das entsprechende Chinolinsalz und bestehen aus $C_{24}H_{14}NJ = C_{20}\begin{matrix}H_8\\C_4H_5\end{matrix}N, HJ$.

Das *Platindoppelsalz des Aethyl-Lepidins*, eben so wie das entsprechende des Aethyl-Chinolins dargestellt, ist anfangs weich, bald aber krystallinisch und besteht, mit Aether-Alkohol gewaschen aus $C_{24}H_{14}NCl + PtCl_2$, in 100 Th.

				Berechnet.
C	38,0			38,14
H	3,82			3,71
Pt		26,47	26,60	26,23

Dampfdichte des Lepidins. Obwohl das aus Kohlenöl gewonnene Lepidin nur 15° C. über seinen Siedepunkt erhitzt war, so war doch die im Ballon condensirte Flüssigkeit

fast schwarz und daher kann die Zahl für die Dampfdichte nicht so annähernd sein wie beim Chinolin, welches 40° über seinem Siedepunkte nicht schwarz geworden war. Der Versuch gab für das Lepidin 5,15, $C_{20}H_9N = 4$ Vol. Dampf genommen. Das Lepidin aus Cinchonin hatte 5,14 Dampfdichte.

Ueber Kryptidin ein dem Chinolin homologes neues flüchtiges Alkaloid. Von dieser Base, die sich in den Destillationsantheilen des Steinkohlenöls von höchstem Siedepunkt befindet, wurde so wenig erhalten, dass nur das Platinsalz von einiger Reinheit darstellbar war.

Wird die salzsaure Lösung des bei ungefähr 274° C. Uebergegangenen mit Platinchorid vermischt, so fällt eine teigige gelbe Masse zu Boden, die bald krystallinisch wird und aus kochendem Wasser umkrystallisirt sich in gelben Nadeln ausscheidet. Sie sind in kaltem Wasser nur wenig löslich und bestehen, mit Aether-Alkohol gewaschen, aus

C	35,83	35,95			36,31
H	3,45	3,28			3,30
Pt			27,12	27,23	27,24

Formel: $C_{22}H_{12}NCl + PtCl_2 = C_{22}H_{11}NHCl + PtCl_2$

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wird etwas erhöht, wenn das Destillat von 270—274° C. Siedepunkt vor der Ueberführung in das Platinsalz mit Salpetersäure behandelt wird, wobei ein in Wasser unlösliches gelbes Pulver sich bildet,

Das Chinolin ist demnach die erste einer homologen Reihe von Nitrilbasen, von welcher wir bis jetzt drei Glieder kennen.

Chinolin	$C_{18}H_7N$
Lepidin	$C_{20}H_9N$
Kryptidin	$C_{22}H_{11}N$.

LIV.

Ueber die Mesityl-Schwefelsäure.

Von

Dr. H. Hlasiwetz
in Innsbruck.

(Aus d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XXI.)

Kane erhielt durch Vermischen von Aceton mit rauchender Schwefelsäure, Verdünnen des Gemisches mit Wasser und Sättigen mit Kalk oder Baryt, Salze einer gepaarten Säure, welche er Mesityl-Schwefelsäure nannte, die als solche, wie alle diese gepaarten Säuren, sehr unbeständig ist, und nur in ihren Salzen näher untersucht werden konnte.

Des Kalksalzes dieser Säure habe ich mich einmal bedient, um durch Zersetzung desselben mit Schwefelkalium eine Schwefelverbindung zu erzielen.

Ich hatte damals, ohne eine weitere Reinigung vorzunehmen, geradezu den noch etwas gypshaltigen Rückstand benutzt, wie er durch Sättigen des Säuregemisches mit Marmor, Abpressen des schwefelsauren Kalkes und Eindampfen der Flüssigkeit erhalten wird.

In seinem Lehrbuch der Chemie bemerkt Gerhardt (deutsche Ausgabe, Bd. I, S. 785), dass er diese Säure oder ihre Salze ohne Erfolg darzustellen versucht hätte, und dass es möglich sei, das Aceton gebe unter diesen Umständen überhaupt vielleicht nur etwas Methyloxydschwefelsäure.

Diese Notiz musste mich bestimmen, wenigstens den Versuch zu wiederholen das Kane'sche Salz zu erhalten, denn existirte dieses nicht, und entstand statt dessen nur methyloxydschwefelsaurer Kalk, so mussten auch die damals erhaltenen schwefelhaltigen Zersetzungsprodukte nur Schwefelmethyl sein.

Ich habe demnach folgende Gemische auf ihren Gehalt an der fraglichen Säure untersucht:

a) 150 Grm. Aceton mit 300 Grm. Schwefelsäure (erstes Hydrat) unter äusserer Abkühlung gemischt, und 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, mit gepulvertem Marmor gesättigt etc.

b) 60 Grm. Aceton und 30 Grm. Schwefelsäure (erstes Hydrat) behandelt wie a.

c) 60 C. C. Aceton und 30 C. C. Schwefelsäure ohne äussere Abkühlung gemischt; nach kurzer Zeit erhitzte sich das Gemisch so, dass es gekühlt werden musste. Die Masse war ganz schwarz geworden und entwickelte schweflige Säure, die früher (a und b) nicht bemerkt wurde. Beim Verdünnen schied sich auf der Oberfläche ein dicker schwarzer Theer ab, während bei a und b eine Schicht Mesityloxyd schwamm, welche vor dem Sättigen abgehoben wurde.

d) 60 C. C. Aceton und 30 C. C. Schwefelsäure unter Abkühlung gemischt und nach einer Stunde verdünnt und gesättigt. Die verdünnte Flüssigkeit war licht rothgelb, und schied sehr wenig Mesityloxyd ab. (Uebrigens werden neue Mengen dieser ätherartigen Substanz immer wieder beim Sättigen mit Kalk abgeschieden, und man erhält am meisten, wenn man die Flüssigkeit destillirt. Der Rückstand von der Destillation giebt aber dann fast gar keine Ausbeute an mesitylschwefelsaurem Salz.)

e) 60 C. C. Aceton mit 30 C. C. Vitriolöl unter Abkühlung gemischt. Nach 3 Stunden weiter behandelt.

f) 60 C. C. Aceton mit 120 C. C. starker, rauchender Schwefelsäure wie vorhin gemischt. Nach 12 Stunden verdünnt und gesättigt. Die Ausscheidung von Mesityloxyd bei e und f geringer und gefärbter als bei Schwefelsäurehydrat.

Mit allen diesen sauren Gemischen wurde dann in gleicher Weise weiter verfahren. Der nach der Neutralisation mit Marmor erhaltene dicke Gypsbrei wurde in einer Presse ausgepresst, die Masse mit Wasser noch ein Mal angerührt und wieder gepresst. Die vereinigten, filtrirten Flüssigkeiten wurden in ganz gelinder Wärme eingedampft.

Beim Auskühlen schied sich immer noch ein Theil Gyps in Krystallen aus, davon wieder abfiltrirt, wurden sie dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen, bis sie syrupdick geworden waren.

Von den so erhaltenen honiggelben Mutterlaugen erfüllten sich einige, b, e, f, mit kleinen Krystallen, andere, a, d, trockneten nur zu einer gummiartigen Masse ein.

Die Ausbeute war in allen Fällen gering.

Die Krystalle (Prismen) waren von der sie zusammenklebenden Mutterlauge kaum zu trennen.

Alle diese Rückstände, die krystallinischen sowohl wie die blos eingetrockneten (die ohne Zweifel auch krystallinisch wären, wäre ihre Menge grösser gewesen), enthalten die eigenthümliche Kalkverbindung, auf die Kane aufmerksam gemacht hat. Sie lösen sich in heissem Alkohol mit Hinterlassung einer Spur Gyps vollständig auf. Diese Lösung gesteht, wenn sie concentrirt ist, gallertartig beim Erkalten und durch Aether wird das Salz ausgefällt.

Dadurch entsteht ein gelatinöser Brei, der von der Flüssigkeit durch Abpressen zwischen Leinwand befreit und wiederholt mit Aether gewaschen wurde.

Die erhaltene Masse ist unkrystallinisch und trocknet unter der Luftpumpe gummiartig ein. Zerrieben ist sie ein weisses oder schwach gelbliches Pulver.

Dieses entwickelt in der Hitze einen aromatischen stechenden Geruch, schwärzt sich und hinterlässt endlich schwefelsauren Kalk.

Die wässrige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt, gab einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Erwärmen die Substanz ohne wahrnehmbare Veränderung. Wie bemerkt, ist die Ausbeute immer gering; verhältnissmässig am meisten erhält man bei längerer Einwirkung des Schwefelsäurehydrates a, b, oder bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure f.

Die analytischen Resultate, die ich erhielt, sind nicht übereinstimmend, was ich nur auf Rechnung einer nicht vollständigen Reinigung des Materiales schreiben kann.

Diese aber ist sehr schwierig und war bei der kleinen Menge, die ich zur Verfügung hatte, nicht genügend ausführbar. Die Substanz war unter der Luftpumpe, dann bei 100° getrocknet.

Ich habe gefunden:

					Kane erhielt:
Kohlenstoff =	28,7	27,8	—	—	30,3
Wasserstoff =	4,1	4,0	—	—	4,4
Kalk =	20,3	21,3	22,0	22,7	23,7

Diese Analysen, so wie das ganze Verhalten der Verbindung beweisen zunächst nur, dass sie nicht methyloxydschwefelsaurer Kalk ist. Kane deducirte aus seinen Zahlen die Formel $(CaO.SO_3)+C_6H_5O$, die nicht wahrscheinlich ist, weil sie der Analogie entbehrt, wie schon Gmelin und Gerhardt bemerken, wenn sie auch mit der Analyse übereinstimmt. Wenn man aber die Entstehungsweise dieses Körpers berücksichtigt, so lässt er sich vielleicht anders auffassen.

Gewiss ist, dass er keine Aceton-, sondern eine Verbindung des sogenannten Mesityloxyds ist. Er entsteht auch am reichlichsten bei Anwendung blossen Mesityloxyds und der Schwefelsäure. Die Alkohole und Aether geben unter diesen Umständen aber nicht blos gepaarte Schwefelsäuren, sondern auch Verbindungen mit S_2O_4.

Ganz auf ähnliche Weise giebt das Phenyloxydhydrat die sogenannte Sulfobenzidinsäure (Mitscherlich),

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_4$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4.O\\HO\end{matrix}\right\}$$

(Gerhardt), um nur eines der vielen Beispiele zu erwähnen. Es kann daher wohl sein, dass auch diese Verbindung von ähnlicher Art ist und diesem Kalksalz die Formel gebührt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\CaO\end{matrix}\right\}S_2O_4.$$

Diese Formel verlangt:

C	—	25,5
H	—	3,5
O	—	5,9
CaO	—	19,8
S_2O_4	—	45,3

was sich den gefundenen Mengen freilich nur sehr ohngefähr nähert, wobei aber berücksichtigt werden muss, dass die Präparate nicht rein sein konnten*).

Kane führt an, dass das Barytsalz seiner Mesityl-Schwefelsäure, durch Schwefelsäure zersetzt, eine Flüssigkeit liefert, die stark nach Mesitäther riecht, Weinschwefelsäure enthält und sich beim Abdampfen unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt. Ein „übermesitylschwefelsaures Salz" (Kane) habe ich nie erhalten. Das Kalksalz wird beschrieben als bestehend aus Körnern und kleinen Säulen; es soll die Formel haben: $2(CaO.SO_3) + C_6H_6O_2$. Es ist nicht unmöglich, dass es das vorige Salz, mit Gyps verunreinigt, war. Dieselben Verbindungen, wie sie Aceton mit Schwefelsäure liefert, erhält man auch, und zwar reichlicher, mit dem Mesityloxyd selbst. Dieses wurde mit dem gleichen Volum Vitriolöl gemischt und die dicke braune Flüssigkeit nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt. Es schied sich kein Mesityloxyd mehr aus und beim Neutralisiren mit Kalk wurde von einem Theil Mesityloxyd so viel an Kalksalz erhalten, als früher von dem fünffachen Aceton.

Es war aber gleichwohl unmöglich, das Salz, welches als kleine zerfliessliche Krystalle in der Mutterlauge vertheilt war, in einen, für die Analyse brauchbaren Zustande zu erhalten, und ich habe daher versucht, die Säure an eine andere Basis zu binden.

Kupferoxydsalz. Die wässrige Lösung des Kalksalzes wurde mit Kupfervitriollösung so lange versetzt, als sich noch Gyps ausschied, von diesem abfiltrirt und in gelinder Wärme eingedampft. Es hinterblieb ein dunkelgrüner

*) Es ist möglich, dass sich Spuren von methylschwefelsaurem Kalk bilden, die auf das Resultat diesen Einfluss nehmen.

Rückstand, der mit siedendem Alkohol erschöpft wurde. Die filtrirte concentrirte grüne Lösung gab nach einigem Stehen eine ziemliche Menge voluminöser, grünlicher, kleiner, nadelförmiger Krystalle. Die Mutterlaugen liefern noch einen Theil davon und hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten einen zerfliesslichen Krystallbrei, der nur schwer von den Mutterlaugen zu befreien ist.

Die Krystalle sind abgepresst lichtgrün, und überziehen das Papier als atlasglänzende Haut. Sie sind in Wasser und nicht zu starkem Weingeist leicht löslich, entwickeln erhitzt schweflige Säure und den Geruch des Mesityloxyds. Bei 100° getrocknet werden sie graugrün.

0,372 Grm. gaben 0,297 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

0,591 Grm. gaben (zuerst geglüht, dann den Rückstand in Salpetersäure gelöst und mit Kali siedend gefällt) 0,136 Grm. Kupferoxyd.

	In 100 Theilen.
Kohlenstoff	21,7
Wasserstoff	4,2
Kupferoxyd	23,0

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\CaO\end{matrix}\right\}S_2O_4 + 2\,Aeq.$ verlangt Kohlenstoff 21,1, Wasserstoff 4,1, Kupferoxyd 23,2.

Ammoniaksalz. Zerlegt man das Kalksalz mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt vom kohlensauren Kalk ab, dampft dann ein und zieht den Rückstand mit starkem Alkohol aus, so hinterbleibt nach dem freiwilligen Verdunsten eine butterartige, zerfliessliche Krystallmasse. Mit Kali erhitzt, zerfällt sie in Ammoniak und lässt Mesityloxyd abdestilliren.

Ich habe diese Versuche nicht weiter fortgeführt, da es mir nur darauf ankam, zu ermitteln, ob sich aus Aceton und Schwefelsäure wirklich eine besondere Verbindung oder nur Methyloxyd-Schwefelsäure bildet.

Das letztere nun ist nicht der Fall; ich habe constant die Bildung von Salzen einer eigenthümlichen gepaarten Säure bemerkt, wenn sie auch Aceton in viel kleinerer Menge liefert, als die Alkohole unter diesen Umständen gepaarte Schwefelsäuren.

Die Analysen dieser Salze lassen sich mit solchen Schwefelsäureverbindungen nicht wohl vereinigen, während sie nach Entstehung, Eigenschaften und Verhalten als Verbindungen der schwefligen Säure betrachtet werden können. Die Zusammensetzung des Kupfersalzes scheint diese Auffassung zu bestätigen.

Das Mesityloxyd, $C_{12}H_{10}O_2$, ist eine Verbindung, die ihren Platz in dem System noch nicht gefunden hat. Eben so wenig kennt man die nähere Zusammensetzung einiger anderer Acetonderivate, wie die der Pteleylverbindungen, des Mesitylens etc.

Vielleicht sind folgende Betrachtungen über diese Körper zulässig: Man nimmt gegenwärtig an, dass sich die Alkohole, Aether, Säuren und ihre Derivate vornehmlich von zweierlei Arten von Radikalen ableiten, einem elektropositiven, nur aus C und H bestehenden, und einem elektronegativen, welches ausserdem O enthält. Für eine der bestgekannten Reihen sind z. B. die Endglieder dieser Radikale das Methyl C_2H_3, und das Formyl C_2HO_2. Diese Radikale verbinden sich mit Sauerstoff (Oxyde, Aether und wasserfreie Säuren), mit Sauerstoff und Wasser (Oxydhydrate, Alkohole und Säurenhydrate), oder mit Wasserstoff allein (Hydrüre, Aldehyde). Ausser diesen generellen Verbindungen aber giebt es bekanntlich eine homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen, n(CnHn), die sich ihrer Entstehung nach unmittelbar an die Alkohole anschliessen: C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6, C_8H_8 ....

Diese Kohlenwasserstoffe nun lassen sich von den gegebenen homologen Aether- und Alkoholradikalen nicht ableiten; sie müssen also entweder selbst Radikale oder Verbindungen solcher sein. — Man hat triftige Gründe, das letztere zu behaupten; es ist zu bekannt, was alles für die Radikalen-Natur der Reste CnHn—1 spricht, als dass ich es hier wiederholen dürfte. Man gelangt dann für jede Familie zu der Triade von Radikalen:

$CnHn-1$	$CnHn-1\,O_2$	$CnHn+1$
$\underbrace{C_2H}$ Formyl	$\underbrace{C_2HO_2}$ Formoxyl*)	$\underbrace{C_2H_3}$ Methyl
$\underbrace{C_4H_3}$ Vinyl	$\underbrace{C_4H_3O_2}$ Acetoxyl	$\underbrace{C_4H_5}$ Aethyl
$\underbrace{C_7H_5}$ Allyl.	$\underbrace{C_6H_5O_2}$ Propioxyl	$\underbrace{C_6H_7}$ Propyl
	etc.	

(Bei consequenter Durchführung der so fruchtbaren Substitutionstheorie wird man die sauerstoffhaltigen Radicale wohl als substituirte, secundäre betrachten müssen, z. B. $C_2\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ = Methyl, $C_2\begin{cases}H\\O\\O\end{cases}$ = Formoxyl etc., da dem Sauerstoff unter Umständen dieselbe Function wird zugesprochen werden müssen, wie sie von Cl, Br, J, denen er seiner Natur nach am verwandtesten ist, schon lange ausser Zweifel steht. Man hat dann gewissermaassen als Radikaltypen nur (CnHn—1) und (CnHn + 1)**).

*) Ich schliesse mich bezüglich der Terminologie, um Verwechslungen der sauerstoffhaltigen mit den sauerstofffreien Radicalen zu vermeiden, dem Vorschlage Kolbe's an, den Sauerstoffgehalt des Radicals im Namen anzudeuten.

**) Vergl. auch Rochleder: „Ueber die Constitution der organischen Verbindungen". Sitzungsberichte d. k. k. Akad. d. Wissens. Bd. IX, S. 852.

Vielleicht lassen sich alle aus C und H bestehenden Radikale auf diese Typen zurückführen. Man kann wenigstens nach denselben, ohne gegen die Gesetze der Substitutionstheorie zu verstossen, auch Radicale von der Art des Phenyls etc. darnach construiren.

Phenyl z. B. wäre = C_2H, wo H durch $C_{10}H_5$ ersetzt ist, = $C_2(C_{10}H_5)$,

$$C_{10}H_5 = C_2(C_8H_5),$$
$$C_8\,H_5 = C_2(C_6H_5),$$
$$C_6\,H_5 = C_2(C_4H_5).$$

Der Ausgangspunkt wäre also Formyl, in dem der H durch Aethyl ersetzt ist; das so entstandene neue Radikal tritt wieder substituirend auf, und das Endglied schliesst die ganze Reihe von Radicalen $C_6H_5, C_8H_5, C_{10}H_5$ .... ein; $C_{12}H_5$ = Phenyl substituirt ohne Zweifel selbst wieder den H z. B. im Benzoyl $C_2(C_{12}H_5) = C_{14}H_5$ und im Benzoxyl $= C_2(C_{12}H_5)O_2 = C_{14}H_5O_2$ u. s. w.

Von der Verbindungsweise der Radikale (CnHn—1) gilt:

1. Dasselbe, was von jener der allgemeinen Formel (CnHn+1), d. h. dieselben geben neutrale Oxyde und Oxyhydrate, Aether und Alkohole, sie substituiren H im Ammonium u. s. w. Die zahlreichsten Beweise liefert die Allylgruppe; man hat ferner die von Natanson entdeckte Basis $\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ N.O, dann die Verbindungen der parallel laufenden Radikale Phenyl, Thymyl u. s. w. Spätere Untersuchungen werden uns ohne Zweifel mit einer Menge der von diesen Radikalen noch abzuleitenden Aethern, Alkoholen, Aminen etc. bekannt machen.

2. Müssen sich aus den genannten Radikalen durch Substitution secundäre Radikale bilden, wie wir solche bei anderen Radikalen mit Sicherheit annehmen.

Der Fall ist dann derselbe, wie wenn man das Acetoxyl $C_4H_3O_2$ als substituirtes Formoxyl $= C_2(C_2H_3)O_2$, das Aethyl C_4H_5 als substituirtes Methyl $= C_2\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)$, das Benzoxyl als substituirtes Formoxyl $= C_2(C_{12}H_5)O_2$ betrachtet u. s. w. Es wird also auch höchst wahrscheinlich ein substituirtes Vinyl, z. B. $C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right) = C_6H_5$ geben, welches isomer mit dem Allyl ist. (Das Allyl ist vielleicht ein substituirtes C_2H, wo der H durch C_4H_5 ersetzt ist)*).

Man mag eine Vorstellung über die Radikale haben welche man will, so viel ist gewiss, dass bis auf wenige primäre alle anderen abgeleitet sind; ihre grosse, unabsehbare Anzahl kann nur durch allmählichen Aufbau oder Substitution, wie wir jetzt annehmen, zu Stande gekommen sein.

*) Die nun schon so vielfach beobachteten Isomerien der Radikale und ihrer Verbindungen werden sich wahrscheinlich grösstentheils nur so erklären lassen. Es ist auch zu berücksichtigen, dass die Alkohole der Radikale CnHn—1 und die Aldehyde von CnHn—1 O_2 isomer sein müssen. Vielleicht sind jene Aldehyde, die man auf al

Dieses substituirte Vinyl nun ist, wie ich glaube, das Radikal des Mesityloxyds, welches der Aether desselben wäre:

$$\left.\begin{matrix} C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O \\ C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O \end{matrix}\right\} = C_{12}H_{10}O_2.$$

Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Entstehung desselben aus Aceton, welchen ein substituirtes Acetyl zu Grunde liegt, berücksichtigt.

$$2\underbrace{\left\{\begin{matrix} C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Aceton.}} - H_2O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O \\ C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O \end{matrix}\right\}}_{\text{Mesityloxyd.}}$$

Die Wirkung der Schwefelsäure bestände also zunächst in einer Wasserentziehung. (Ich bin im Begriffe, zu versuchen, ob sich in ähnlicher Weise aus dem gewöhnlichen Acetaldehyd der Aether $\left.\begin{matrix} C_4H_3O \\ C_4H_3O \end{matrix}\right\}$ erhalten lässt.)

Unter diese Auffassung fiele dann natürlich auch das Chlormesityl und Schwefelmesityl

$$= \left.\begin{matrix} C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right) \\ Cl \end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix} C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right) \\ S \end{matrix}\right\} *).$$

---

endigen lässt, Valeral, Butyral .... die mit den eigentlichen Aldehyden der Buttersäure, Valeriansäure ... nicht identisch sind, eigentlich Alkohole

$\left.\begin{matrix} C_8H_7O \\ HO \end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O \\ HO \end{matrix}\right\}$, im Gegensatze zu $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ ....

Diese Substanzen haben eine grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylalkohol, einem wahren Alkohol, der sich doch in vielen Stücken wie ein Aldehyd verhält. Ohne Zweifel giebt es neben dem Phenyl noch die beiden Radikale $C_{12}H_5O_2$ und $C_{12}H_7$, und es wird sich in der Folge ein dem Phenylalkohol isomeres Aldehyd noch finden. (Es wurden in meinem Laboratorium bereits Versuche eingeleitet, um über das Verhältniss dieser isomeren Modificationen zu den eigentlichen Aldehyden Aufschluss zu erlangen.)

*) Die (l. c.) von mir gegebenen Formeln für die Produkte der

Lässt man so die Substitutionsfähigkeit des Wasserstoffes der Radikale CnHn—1 durch ihres Gleichen gelten,

---

trocknen Destillation des sogenannten mesitylschwefelsauren Kalkes mit Schwefelkalium sind nicht ohne Zweifel gegen ihre Richtigkeit aufgenommen worden. — Ich gestehe, dass ich besser nur angeführt hätte, dass unter diesen Verhältnissen Produkte auftreten, die sich nach Entstehung, Eigenschaften und Zusammensetzung kaum anders als Schwefelverbindungen des Mesityls betrachten lassen, wie ich es jetzt annehme.

Die Reinigung dieser Produkte hatte Schwierigkeiten, die ich bei der kleinen Menge, in der ich sie erhielt, nicht überwinden konnte, und wenn ich nichts desto weniger sie analysirte und ausrechnete, wie viel C, H, S und O darin vorhanden sind, C H und S als in Verbindung, H und O als Wasser annahm, so ist wohl klar, dass ich selbst einen solchen Ausdruck nur als den eines Gemenges, nicht als den einer chemischen Verbindung betrachten konnte und wollte. Die Verbindung darin, die noch HS aufgelöst hat, ist C_6H_5S; das erste der beschriebenen Destillate enthält, wie es scheint, noch etwas unverändertes Mesityloxyd. (Cahours hat gleichfalls die Verbindung C_6H_5S durch Zersetzung von sulfomesitylsaurem Alkali mit einfachem Schwefelkalium erhalten. Gerhardt, Lehrb. I, 785.)

Ich will demnach nur noch einmal die Richtigkeit der Beobachtung behaupten, und gebe diese Formeln gerne preis. Nach den gefundenen Procenten lässt sich die erste der beschriebenen Schwefelverbindungen als ein Gemenge von $2(C_6H_5S)$ mit C_6H_5O, die zweite als ein solches von C_6H_5S mit 2HS, die dritte als eines von $4(C_6H_5S)$ mit 7HS betrachten.

Der Niederschlag einer alkoholischen Lösung derselben mit Platinchlorid, so wenig auch er eine reine Verbindung ist, weist doch aus, dass er C_6H_5S und C_6H_5Cl mit Chlor- und Schwefelplatin verbunden enthält. Der gefundene Wasserstoffgehalt der flüssigen Verbindungen ist höher als zulässig, und schliesst wahrscheinlich einen Fehler ein.

Man kennt die Schwierigkeit der Reindarstellung schwefelhaltiger Verbindungen im Allgemeinen, und ich könnte beispielsweise daran erinnern, dass erst kürzlich die Thioformylsäure = $C_2H_2O_2S_2$ mit folgenden Resultaten analysirt worden ist:

	Berechn.	Gefunden.		
C	19,3	26,1	25,7	23,1
H	3,2	5,6	4,7	6,3
O	25,9	—	—	—
S	51,6	51,2	52,5	—

Dennoch aber wird hier die Schwefelbestimmung „zu Gunsten" der angegebenen Formel angeführt, die den Analysen zufolge viel-

so wäre es möglich, dass man ferner von dem Radikal C_2H folgende Verbindungen ableiten kann:

$\left.\begin{matrix} C_2H \\ C_2H \end{matrix}\right\}$ Formyl,

$\left.\begin{matrix} C_2H \\ H \end{matrix}\right\}$ Methylen,

$\left.\begin{matrix} C_2H \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Chlormethylase (Laurent),

$\left.\begin{matrix} C_2Br \\ Br \end{matrix}\right\}$ Bromkohlenstoff (Löwig)?

$\left.\begin{matrix} C_2(C_4H_3) \\ H \end{matrix}\right\}$ Mesitylen (Kane; nach Hofmann $\left(\begin{matrix} C_2C_4H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right)3$

$\left.\begin{matrix} C_2(C_4H_3) \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Chlorpteleyl (Kane),

$\left.\begin{matrix} C_2(C_4H_3) \\ J \end{matrix}\right\}$ Jodpteleyl (Kane),

$\left.\begin{matrix} C_2(C_4H_3) \\ NO_4 \end{matrix}\right\}$ Nitropteleyl?

$\left.\begin{matrix} C_2(C_4H_3).O \\ HO \end{matrix}\right\}$ Mesitaldehyd (Kane; vielleicht der Alkohol dieser Reihe?).

---

mehr ist = $C_4H_5O_2S_3$, also vielleicht eine Verbindung der fraglichen Säure mit Schwefelmethyl.

(Limpricht, Ann. d. Chemie, Bd. XCVII, S. 262.
Dies. Journ. LXVIII, 157.)

Ich habe auch noch versucht, aus dem gechlorten Produkt, welches man durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Aceton erhält, durch Destillation mit alkoholischer Schwefelkaliumlösung eine Schwefelverbindung zu erzeugen.

Die beiden Flüssigkeiten wirken unter Wärmeentwicklung auf einander ein und es scheidet sich sofort Chlorkalium aus. Als die Fällung zu Ende war, nahm die Flüssigkeit eine braunrothe Farbe an. Bei der Destillation ging eine nach Knoblauch und Aceton riechende Flüssigkeit über, die von Wasser nur getrübt wurde, ohne dass die Ausscheidung einer Verbindung erfolgte.

Das Aceton verhält sich insofern nicht wie das unsubstuirte Essigaldehyd, als man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht so wie aus diesem keine Schwefelverbindung erhält. Aceton mit der Hälfte seines Volums Wasser gemischt gab nach zweitägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff keinerlei Ausscheidung. Man erhielt ferner aus dem Aceton keine dem Alanin entsprechende Verbindung.

(Städeler.)

Das Vinyl C_4H_3 selbst endlich könnte ein durch Methyl substituirtes $C_2H = C_2(C_2H_3)$ sein, so wie das Acetyl $C_4H_3O_2$ ein substituirtes Formoxyl $= C_2(C_2H_3)O_2$ ist.

(Mit dem Vinyl isomer ist das Methol [Weidmann und Schweizer]. Die Isomerie besteht vielleicht darin, dass dasselbe ein substituirtes Methyl $= C_2\left(\begin{matrix}C_2H\\H\\H\end{matrix}\right)$ ist.)

Es hat viel Wahrscheinlichkeit, dass die genannten Radikale auch in Säureradikalen substituirend auftreten, so z. B. im Radikal des Acroleïns und der Acrylsäure, welche man in vollkommenster Uebereinstimmung mit den Zersetzungsprodukten dieser Verbindungen schreiben kann:

$\left.\begin{matrix}C_2(C_4H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Acrylhydrür, entsprechend $\left.\begin{matrix}C_2(C_4H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Propioxylhydrür,

$\left.\begin{matrix}C_2(C_4H_3)O_2.O\\HO\end{matrix}\right\}$ Acrylsäure, entsprechend $\left.\begin{matrix}C_2(C_4H_5)O_2.O\\HO\end{matrix}\right\}$ Propionsäure,

und so alle Homologen der allgemeinen Formel:

$(CnHn - 2O_4)$

wie die Damalursäure, Moringasäure, Oelsäure, Döglingsäure, Erucasäure etc. (Rochleder l. c.).

XXXIV.
Notizen.

1) *Analysen rhomboëdrischer Karbonspathe.*

Um die Relation der naturhistorischen Kennzeichen der gemischten Spathe zur Zusammensetzung derselben zu ermitteln, hat Ettling (Ann. der Chem. u. Pharm. XCIX, p. 202) mehre derselben analysirt. Die reinen unzersetzten Spaltungsstücke wurden im Will'schen Kohlensäureapparate durch Salzsäure zerlegt, das Eisen als Oxyd durch essigsaures Ammoniak gefällt.

1. *Pistomesit* vom Thurnberge bei Flachau in Salzburg. Gelblichgrau, glasglänzend, krummflächig spaltbar, selbst als feines Pulver nur schwer in Salzsäure löslich. Die Lösung enthielt ausser $\dot{F}e$ und $\dot{M}g$ noch Spuren von $\dot{M}n$ und $\dddot{F}e$. Spec. Gew. 3,427 bei +14° C. Zusammensetzung:

			Atome.	Berechnet.
$\ddot{C}$	44,58	44,57	22	44,55
$\dot{F}e$	33,22	33,08	10	33,14
$\dot{M}g$	22,25	22,34	12	22,31
	100,05	99,99		

Dies Mineral besteht also, übereinstimmend mit Fritzsche's Analyse aus einer Verbindung von 10 Atom $\dot{F}e\ddot{C}$ mit 12 Atom $\dot{M}g\ddot{C}$.

2. *Perlspath* von Segen Gottes und Herzog August bei Freiberg. Fleischfarbig, in dünnen Blättchen durchscheinend, auf den Spaltungsflächen gleich Perlmutter glänzend, leicht löslich in Salzsäure mit geringem Rückstand. Spec. Gew. = 2,830 bei + 14° C. Zusammensetzung:

$\ddot{C}$	46,47
$\dot{C}a$	29,79
$\dot{M}g$	19,12
$\dot{M}n$	3,23
$\dot{F}e$	1,33
Unlösliches	0,20
	100,14

Dies Mineral kann mit v. Kobell (s. dies Journ. XLIV, 99.) als Verbindung von 8 Atom. Bitterspath $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{M}g\ddot{C}$, mit 1 Atom Kalk Manganspath, $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{M}n\ddot{C}$, nebst etwas Eisenspath betrachtet werden.

3. *Tautoklin* von der Grube Bescheertglück bei Freiberg. Graulichweiss, stark durchscheinend, auf den krummen Theilungsflächen lebhaft perlmutterglänzend. Spec. Gew. = 2,961 bei +14° C. leicht und vollständig in Salzsäure löslich. Zusammensetzung:

$\ddot{C}$	45,75
$\dot{C}a$	27,49
$\dot{M}g$	15,85
$\dot{F}e$	9,25
$\dot{M}n$	1,29
	99,62

Ist demnach als Verbindung von 4 Atom Bitterspath mit 1 Atom Kalk, Eisenspath nebst etwas Eisenspath zu betrachten.

No. 1—3. rührte von Prof. Breithaupt her.

4. *Braunspath* von Belnhausen in Oberhessen, von Prof. Klipstein geliefert, auf Klüften eines nickelhaltigen Eisenkies führenden Grünsteins. Graulichweiss, minder durchscheinend und perlmutterglänzend als No. 3. Spec. Gew. 3,008 bei $+14^0$ C. In Salzsäure leicht löslich unter Hinterlassung bisweilen von krystallisirtem Haarkies. Zusammensetzung:

$\ddot{C}$	44,60
$\dot{C}a$	28,70
$\dot{M}g$	13,01
$\dot{F}e$	13,50
	99,81

Daraus ergiebt sich die Formel $3. (\dot{F}e\ddot{C}+\dot{C}a\ddot{C}) + 5. (\dot{C}a\ddot{C}+\dot{M}g\ddot{C})$.

---

2) *Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Silber* sind von H. St. Claire Deville (*Compt. rend. t. XLII*, 1856. (No. 19) p. 894.) einige Versuche angestellt worden. Wässerige Jodwasserstoffsäure greift das Silber ausserordentlich heftig an, dabei entwickelt sich Wasserstoff, so dass, wenn man in einer Glasröhre concentrirte Säure mit dünngeschlagenem Silber zusammenbringt, sich die Flüssigkeit so erhitzt, dass ein Uebersteigen statt finden kann. In der Kälte ist die Wirkung beendigt, wenn die Säure mit Jodsilber gesättigt ist, beginnt aber beim Erwärmen wieder und man erhält dann beim Erkalten ein in breiten

Lamellen krystallisirendes, farbloses, dem salpetersauren Silberoxyd ähnliches Salz. Dieses, sehr veränderliche Salz kann nicht von der Mutterlauge befreit werden. Es ist, wie es scheint, jodwasserstoffsaures Silberjodür.

Die Flüssigkeit, welche die Krystalle geliefert hat, setzt beim Luftzutritt ziemlich dicke, reguläre hexagonale Prismen ab, mit secundären Flächen welche die horizontalen Kanten des Prismas abstumpfen. Sie haben ganz die Form des natürlichen Jodsilber, wie es Descloizeaux beschrieben und auch an den ihm von D. übergebenen Proben erkannt hat.

Appert, einer von D.'s Schülern hat diese Substanz nach Damour's Methode, die dieser bei dem Chilenischen Jodsilber anwendete, analysirt und dafür die Formel AgJ erhalten. Es ist also ganz identisch mit dem natürlichen Jodsilber.

Das Palladium wird von der Jodwasserstoffsäure unter einer zwar schwachen aber doch leicht wahrnehmbaren Wasserstoffentwicklung, ebenso wie das Silber angegriffen, Seine Auflösung geschieht jedoch langsam. Gold und Platin entwickeln nicht merklich Wasserstoffgas, obwohl sie sich mit der Zeit in der Säure lösen; aber alle die gewöhnlichen Metalle, welche D. dem Versuch unterworfen hat, lösen sich mit einer besondern Energie in der Jodwasserstoffsäure auf. Besonders merkwürdig ist die Krystallisation des auf diese Weise gebildeten Jodbleis.

---

3) *Ueber die Anwesenheit von Fluor im Blut*

giebt J. Micklès (*Compt. rend. t. XLIII.* 1856. (No. 18) p. 885) eine vorläufige Notiz. Er hat mittelst eines einfachen Verfahrens, welches er später veröffentlichen wird, beträchtliche Menge Fluor im menschlichen Blute gefunden, sowie im Blute vom Schwein, Schaf, Ochsen, Hund etc., und mehrer Vögel (Truthahn, Ente, Gans, Huhn). Ferner hat er Fluor nachgewiesen in der Galle und im Eiweiss vom Ochsen, in der Gelatine, im Speichel, im Urin und in den Haaren,

mehrer Thiere (Ochse, Kuh, Kalb) kurz das Fluor ist in allen thierischen Flüssigkeiten vorhanden.

---

4) *Ueber Legirungen des Aluminiums*

haben Charles und Alexandre Tissier (*Compt. rend. t. XLIII.* **1856**. (No. 18) p. 885) einige Versuche gemacht.

Das Aluminium, verliert wie das Zink durch Zusatz anderer Metalle an Dehnbarkeit, wird aber dadurch härter. Ein Zusatz von $^1/_{20}$ Eisen oder Kupfer macht es unmöglich das Aluminium zu bearbeiten; $^1/_{10}$ Kupfer macht es so spröde wie Glas und verursacht, dass solches Aluminium sich an der Luft schwärzt. Silber und Gold machen es ebenfalls spröde, jedoch in viel geringerem Grade.

Eine Legirung, welche auf **100** Thl. Aluminium 5 Th. Silber enthält, lässt sich wie reines Aluminium verarbeiten, ist härter als dieses und nimmt eine schönere Politur an. Eine Legirung, welche $^1/_{10}$ Gold enthält ist ebenso dehnbar aber härter als reines Aluminium, jedoch nicht so hart wie die Legirung mit 5 Th. Silber. $^1/_{1000}$ Wismuth macht das Aluminium so spröde, dass es unter dem Hammer berstet, trotz wiederholten Umschmelzens. Wird dagegen das Aluminium in geringer Menge andern Metallen zugesetzt, so erhält man damit sehr günstige Resultate. So haben die Verf. gefunden, dass eine Legirung von Kupfer mit $^1/_{20}$ Aluminium den Glanz und die Farbe des Goldes besitzt, so hart ist, dass dieselbe die zu Münzen verwendete Goldlegirung ritzt und so dehnbar wie reines Kupfer ist.

Eine Legirung mit $^1/_{10}$ Aluminium hat eine blasse Goldfarbe, grosse Härte, ist sehr dehnbar und nimmt eine dem Stahl ähnliche Politur an.

Eine Legirung von 5 Th. Aluminium und **100** Th. Silber ist fast so hart, wie das gemünzte Silber, das bekanntlich $^1/_{10}$ Kupfer enthält, und hat den Vortheil, dass sie kein giftiges und die Farbe des Silbers veränderndes Metall enthält. Das Alumium verändert die Eigenschaften des Silbers nicht.

---

5) *Tripelsalz von schwefelsaurem Magnesia-Zinkoxyd-Manganoxydul.*

Analog den früher dargestellten Doppelsalzen (s. dies. Journ. LXV, 177) hat Dr. H. Vohl (Ann. d. Chem. XCIX, pag. 124) auch Tripelsalze aus der Magnesiagruppe gewonnen. Verdampft man die Lösung der in den Aequivalentverhältnissen gemischten Salze freiwillig bei einer + 9° nicht übersteigenden Temperatur, so scheiden sich hellrosafarbene Tafeln und Säulen von der Form des Bittersalzes und der Zusammensetzung

$$\dot{M}g\dddot{S} + \dot{Z}n\dddot{S} + \dot{M}n\dddot{S} + 21\dot{H}$$

aus. Analyse in 100 Theilen:

$\dot{M}g$	5,019
$\dot{M}n$	8,770
$\dot{Z}n$	9,991
$\dddot{S}$	29,627
$\dot{H}$	46,593

Vermischt man die Lösung dieses Salzes mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak, so erhält man die entsprechenden Tripelsalze mit 18 Aeq. Wasser, die früher beschrieben sind (s. dies. Journ. LXV, 180).

---

6) *Anwendung des Silbers zu maassanalytischen Bestimmungen.*

Die Methode der genauen Chlorbestimmung durch Silberlösung (s. dies. Journ. LXVIII, 249) hat Dr. Mohr weiter zu verwenden vorgeschlagen zur titrirenden Bestimmung einer Menge anderer Substanzen, die sich leicht in neutrale lösliche Chlorverbindungen umwandeln lassen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 197). Er zählt zu dieser Kategorie, die sich sicherlich noch beträchtlich erweitern lassen wird, Ammoniak und Stickstoff, nachdem er in Ammoniak übergeführt ist; Kohlensäure, an Baryt gebunden, sei sie frei oder gebunden in Mineralwässern vorhanden; kohlensaure Alkalien und Erden und eben so deren pflanzensaure Salze, nachdem sie geglüht sind; chlorsaures

und überchlorsaures Kali; neutrale salpetersaure Salze, welche durch Behandlung mit Salzsäure in Chlormetalle verwandelt sind.

Ob nicht manche dieser Verbindungen, z. B. die kohlensauren Alkalien und Erden durch Gewichtsverlust der Kohlensäure in den bekannten Apparaten, das chlorsaure und überchlorsaure Kali durch Ermittlung des Glührückstandes einfacher und eben so genau zu bestimmen sind, überlassen wir der Prüfung des analytischen Publicums.

---

7) *Ueber das saure Phosphat der Knochen.*

Man hat den Vorschlag gemacht, das durch Behandlung der Knochen mit Schwefelsäure erhaltene saure Phosphat wieder durch Kalk zu neutralisiren und so zur Düngung zu benutzen, da dasselbe ja doch kurze Zeit nach dem Vertheilen im Boden wieder basisch werde.

Dagegen hat Dr. W. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, p. 97) Versuche gemacht, durch welche sich herausstellte, dass wenn auch kohlensaures Ammoniak oder kohlensaure Kalkerde in Gestalt des Mergels mit dem Superphosphat zusammentreffen, doch eine Lösung bleibt, in welcher sich noch genug Phosphorsäure vorfindet, um bis zur ferneren Löslichmachung des unlöslichen Phosphats von den Pflanzen assimilirt zu werden. Denn kohlensaures Ammoniak bildet zwar mit dem Superphosphat $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, dagegen entsteht lösliches phosphorsaures Ammoniak und das sich ausscheidende Kalkphosphat ist im Zustande sehr feiner Vertheilung. Kohlensaurer Kalk, Tage lang mit dem Superphosphat in Berührung, entzog letzterem doch nicht einmal die Hälfte der Phosphorsäure und nicht viel mehr als die Hälfte des gelösten Kalks.

Sehr schädlich aber wirken Eisensalze auf die durch Schwefelsäure aufgeschlossenen Knochen, denn eine Lösung von Eisenvitriol fällt sehr bald den grössten Theil der Phosphorsäure als unlösliches Eisenphosphat aus.

---

8) *Die quantitative Bestimmung des Chlors*

im Chlorwasser geschieht nach Dr. W. Wicke (Ann. der Chem. u. Pharm. XCIX, p. 99) zweckmässig durch unterschwefligsaures Natron, dessen Lösung in das zu prüfende Chlorwasser gegossen wird. Man stellt das verschlossene Gefäss einige Minuten warm, zerstört nach Aufhören des Chlorgeruchs das überschüssige unterschwefligsaure Salz mittelst Salzsäure und fällt das Filtrat mit Barytsalz. 1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Chlor, denn $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{S}}, 4\dot{\mathrm{H}}$ und $4\mathrm{Cl} = \dot{\mathrm{Na}}, 2\dddot{\mathrm{S}}, 4\mathrm{HCl}$.

Drei verschiedene Bestimmungen mit einem und demselben Chlorwasser lieferten genau dieselben Zahlen.

---

9) *Ueber Verbindungen des Strontians.*

A. Souchay und E. Lenssen haben einige zweifelhafte Angaben über Strontiansalze zu erledigen gesucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 45).

Strontianerdehydrat enthält nicht, wie Phillips angegeben, 10 Aeq. Wasser, sondern wie Noad und Smith fanden, 9 Aeq. Es ist also ganz analog dem Baryterdehydrat zusammengesetzt aus $\dot{\mathrm{Sr}}\dot{\mathrm{H}} + 8\dot{\mathrm{H}}$. Schöne Krystalle der Verbindung gaben 39,46 p. C. Strontianerde, die Rechnung verlangt 39,1.

Salpetersaure Strontianerde besteht aus $\dot{\mathrm{Sr}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + 4\dot{\mathrm{H}}$ und bildet grosse wasserhelle Krystalle, die leicht Mutterlauge einschliessen; daher wahrscheinlich die früheren Angaben, dass sie 5 Aeq. Wasser enthalte. Das Salz verwittert an der Luft sehr rasch und verliert bei 100° sein Krystallwasser vollständig.

Besonders schön erhält man blättrige in einander verwachsene Krystalle dieses Salzes, wenn eine nicht sehr concentrirte Lösung desselben in Wasser mit Alkohol versetzt wird, so dass erst nach einigen Tagen die Krystallisation beginnt.

LVI.
Ueber einige Verbindungen der Vanadinsäure.

Von

Karl Ritter v. Hauer.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XXI.)

Ich habe früher über das Verfahren Bericht erstattet*), nach welchem es Herrn Patera gelang, das in den Joachimsthaler Uranerzen vorkommende Vanadin bei der Urangelbdarstellung so weit zu concentriren, dass eine Gewinnung desselben lohnend erschien. Das Resultat dieser ersten Versuche, welche im Grossen fortgesetzt werden sollen, war eine Quantität vanadinsauren Ammoniaks, welche Herr Patera die Güte hatte, mir zu überlassen.

Ich machte es mir zur Aufgabe, die Zusammensetzung einiger Salze zu eruiren, welche Berzelius unter dem Namen der zweifach vanadinsauren aufgestellt hat. Diese Verbindungen sind alle gut krystallisirbar. Die Anzahl der Salze, welche Berzelius als in diese Reihe gehörig bezeichnet, ist bedeutend. Berzelius beschränkte sich aber darauf, nur einige wenige zu analysiren und schloss aus der analogen Darstellungsmethode mit anderen Basen auf eine analoge Zusammensetzung. Ich werde aber nachweisen, dass die Vanadinsäure ähnlich der Molybdänsäure mit einigen Basen complicirte Verbindungen eingeht.

Die Analyse der vanadinsauren Salze ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, da wir kein einziges vollständiges Fällungsmittel für irgend eine Oxydationsstufe dieses Metalles besitzen Und selbst im Falle man auf eine directe Bestimmung der Säure Verzicht leistet, gelingt es nach den bekannten Methoden nicht, die Base völlig frei von Vanadin zu erhalten. Dies ist insbesondere der Fall bei der Trennung der Alkalien von der Vanadinsäure.

*) Dies. Journ. LXIX, 118.

Weder Oxyd noch Säure sind durch Schwefelwasserstoff fällbar.

Reducirt man die Lösung eines zweifach vanadinsauren Salzes durch Oxalsäure in der Siedhitze, und versetzt dann die blaue Lösung mit Ammoniak, so wird allerdings das Oxyd gefällt, allein es oxydirt sich beim nachherigen Filtriren trotz aller Vorsicht stets eine kleine Quantität und das Filtrat, wiewohl farblos, enthält immer etwas Vanadin, selbst wenn man mit ammoniakhaltigem Wasser, mit Salmiak oder Alkohol den Niederschlag auswäscht.

Versetzt man die Lösung eines zweifach vanadinsauren Salzes mit Hydrothionammoniak und zersetzt dann diese Lösung durch eine verdünnte Säure, so wird ebenfalls nur ein Theil des Vanadins als Schwefelmetall gefällt, ein Theil aber wird zu Oxyd reducirt, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint blau.

Als eine von Säuren ganz unangreifbare Oxydationsstufe wurde von Berzelius das Suboxyd (VO) bezeichnet, und diese ist leicht zu erhalten, wenn man das Oxyd oder die Säure in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Ich versuchte demnach die Verbindungen der Vanadinsäure mit Alkalien in einem Strome von Wasserstoffgas zu glühen, und behandelte die zurückgebliebene schwarze Masse mit verdünnter Essigsäure. Allein es zeigte sich, dass hier in Verbindung mit Basen nie die ganze Menge der Säure in Suboxyd verwandelbar ist, indem nur ein Theil ungelöst zurückblieb, während die Auflösung durch eine schwach blaue Färbung die Gegenwart einer kleinen Menge Oxyd (VO_2) zeigte, welche hartnäckig der Reduction widerstand, wie lange auch das Erhitzen im Wasserstoffgase war unterhalten worden. Ein etwas günstigeres Resultat wird erzielt, wenn man das zweifach vanadinsaure Alkalisalz durch Erhitzen vom Wasser befreit, dann pulvert, mit fein zertheilter Kohle mengt, und dann im Wasserstoffgase glüht. Es würde sich diese Methode der Trennung als ziemlich genau erweisen, da die Menge des zurückbleibenden Oxydes, welche sich dann als vanadinigsaures Alkali auflöst, sehr gering ist, allein es ergiebt sich

hierbei der Uebelstand, dass die erhitzte Masse so fest an dem Schiffchen haftet, dass sie kaum davon vollständig abgelöst werden kann.

Mischt man die Lösung eines zweifach vanadinsauren Salzes mit einer neutralen Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht keine Fällung, bei Zusatz von Ammoniak aber fällt ein gelber, sehr voluminöser Niederschlag, der in Alkohol unlöslich zu sein scheint, da auch nach langem Waschen damit das Filtrat vollkommen farblos bleibt. Dennoch aber zeigt sich, wenn man das Filtrat zur Trockne verdampft, dass dasselbe Vanadin enthalte. Ein Gleiches gilt, wenn man die zweifach vanadinsauren Salze mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt und mit einer verdünnten Auflösung dieses Salzes wäscht. Auch hier erscheint das Filtrat farblos, enthält aber dennoch etwas Vanadin. Auch durch salpetersaure Silberoxydlösung wird die Vanadinsäure ziemlich vollständig gefällt, der entstehende purpurrothe Niederschlag ist in Alkohol unlöslich. Wird der durch Fällung mit den Quecksilbersalze erhaltene Niederschlag geglüht, so erhält man stets viel zu wenig Vanadinsäure; der Verlust beträgt oft mehrere Procente.

Die zweifach vanadinsauren Salze verlangen aber ganz besonders genaue Analysen, um ihre chemische Constitution zu erkennen, da sie erstlich durchgehends viel Wasser enthalten, dann wegen der grossen Verschiedenheit des Aequivalentes vom Wasser und der Base gegen jenes der Säure.

Als wirklich geeignet für die Analyse ergaben sich nur folgende Eigenschaften der Vanadinsäure: Die Unlöslichkeit des ein- oder zweifach vanadinsauren Ammoniaks in einer Lösung von Salmiak und Alkohol.

Die Unlöslichkeit des zweifach vanadinsauren Natrons in Alkohol. Die Fällung dieser Verbindung durch starken Alkohol ist eine sehr vollständige, und ist nur von der einzigen Unannehmlichkeit begleitet, dass sich ein Theil des Niederschlages so fest an das Glas setzt, dass er sehr schwer davon abgewaschen werden kann.

Endlich die Zerlegung jener Salze durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, welche eine Base enthalten, die als kohlensaure in Wasser unlöslich ist.

Die Art der Anwendung dieser Eigenschaften als Trennungsmethoden soll bei der Anführung der Analyse der einzelnen Salze näher erörtert werden.

Zweifach vanadinsaures Ammoniak.

Das von Herrn Patera erhaltene einfach vanadinsaure Ammoniak wurde in siedendem Wasser gelöst, wobei einige Verunreinigungen, als Uranoxyd, Kieselerde etc. zurückblieben. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen concentrirt und während dieser Operation nach der von Berzelius angegebenen Vorschrift concentrirte Essigsäure in kleinen Antheilen zugesetzt, bis die entstehende rothe Färbung der Lösung an Intensität nicht mehr zunahm. Wenn die Lösungen vanadinsaurer Salze in der Wärme mit Essigsäure versetzt werden, so entsteht bei allen durch Bildung eines säurereicheren Salzes eine augenblickliche Färbung, die je nach dem Concentrationsgrad der Flüssigkeit schwach gelb bis fast blutroth erscheint. Bei nicht hinlänglichem Zusatz der Säure verschwindet die Färbung während des Kochens nach einiger Zeit, zeigt sich aber dann neuerdings auf einen zweiten Zusatz und ist bleibend. Dies gilt jedoch nur für die Essigsäure. Versetzt man hingegen diese Lösungen mit Schwefel- oder Salzsäure, so verschwindet beim Kochen häufig wieder die Färbung, selbst bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses der zugefügten Säure; eine Beobachtung, die schon von Berzelius angeführt wurde. Auch die trockenen Salze zeigen beim Uebergiessen mit einer Säure dieselbe Reaction, indem die farblosen gelb, die gelben aber dunkelroth hierdurch werden Es ist dies daher ein treffliches Mittel, um die in den Analysen erhaltenen Niederschläge oder sonst getrennten Stoffe auf einen Gehalt an Vanadinsäure zu prüfen. Die tingirende Kraft der säurereicheren Salze ist sehr bedeutend und man entdeckt auf diese Art sehr kleine Quantitäten von Vanadinsäure Die Lösungen von zweifach vanadin-

saurem Ammoniak und Natron zeigen die meist intensiv rothe Färbung und ihre tingirende Kraft ist auch daher die stärkste. Einen eigentlichen Niederschlag, wie Berzelius angiebt, dass er auf Zusatz von Essigsäure zu den Lösungen vanadinsaurer Salze entstehen soll, hatte ich nie Gelegenheit zu beobachten, wenn auch die Flüssigkeit sehr concentrirt war. Es entsteht nur an der Stelle, wo die Essigsäure zugesetzt wird, plötzlich die gelbe oder rothe Färbung, die sich, wenn man nicht umrührt, erst nach und nach vertheilt, ganz wie es einfach chromsaure Salze in diesem Falle zeigen.

Nach dem Erkalten der durch Erhitzen concentrirten Flüssigkeit schiesst das zweifach vanadinsaure Ammoniak in rothgelben Krystallen von der Grösse eines Haferkorns an, die jedoch sehr undeutliche Formen zeigen. Besser ausgebildete Individuen erhält man durch freiwilliges Verdunsten der Lösung. Hiebei muss erwähnt werden, was auch für alle übrigen hierher gehörigen Salze gilt, dass die Krystallisirschalen vor dem Zutritt des Staubes durch Bedecken mit Fliesspapier geschützt werden müssen; weil dieser stets die Bildung von Oxyd durch Reduction bewirkt, wodurch die erhaltenen Krystalle verunreinigt werden. Am besten ist es, die Lösungen unter einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten zu lassen.

Das zweifach vanadinsaure Ammoniak ist luftbeständig.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile in diesem Salze unterliegt keinen Schwierigkeiten. Erstlich wurde ein Theil des lufttrocknen Salzes in einem offenen Tiegel unter öfterem Umrühren langsam erhitzt und endlich unter Luftzutritt geglüht bis zum Schmelzen der rückständigen Vanadinsäure; es geräth diese schon bei beginnender Rothgluth in Fluss. Hiedurch wurde die Gesammtmenge von Wasser und Ammoniak aus dem Gewichtsverluste, und die Menge der Vanadinsäure durch directe Wägung gefunden. Sollte das Salz zu rasch erhitzt worden sein, wodurch eine theilweise Reduction der Säure stattgefunden hat, so ist es am besten, einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak in den Tiegel

zu geben und neuerdings zu glühen, wodurch alsogleich jede Oxydationsstufe in Säure verwandelt wird.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschah mit einer andern Menge durch directe Auffangung desselben in dem Apparate von Varentrapp, und Fällung des erhaltenen Chlorammoniums mittelst Platinchlorid.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$H_4NO.2VO_3 + 4HO.$$

	Theorie.		Versuch.
1 Atom H_3N	17	6,87	6,00
2 „ VO_3	185,2	74,91	75,46
5 „ HO	45	18,20	18,54
$H_3NO.2VO_3 + 4HO$	247,2	99,98	100,00

Zweifach vanadinsaures Natron.

Die Darstellung dieses Salzes gelingt leicht. Hat man oxydfreie Vanadinsäure, so wird diese mit kohlensaurem Natron gemengt und dann geschmolzen. Man setzt so viel Natron zu, dass dadurch einfach vanadinsaures Natron entsteht. Ist die Vanadinsäure nicht frei von Oxyd oder Suboxyd, wie es häufig der Fall ist, wenn bei der Darstellung derselben aus dem vanadinsauren Ammoniak das letztere nicht mit der gehörigen Vorsicht erhitzt worden war, so schmilzt man sie in gleichem Verhältnisse mit salpetersaurem Natron zusammen. Es ist nothwendig, eine solche Menge des Natronsalzes zu nehmen, dass dadurch zuerst einfach vanadinsaures Natron entsteht, weil dieses leicht im Wasser und ohne Zersetzung löslich ist. Das wasserfreie, zweifach saure Salz ist hingegen in Wasser schwierig und nicht ohne Zersetzung löslich; es bleibt, selbst beim Uebergiessen mit heissem Wasser, stets eine Menge übersaures Salz als unlöslicher Rückstand zurück. Mit der wässrigen Lösung verfährt man nun wie bei der Darstellung des zweifach vanadinsauren Ammoniaks, indem man dieselbe eindampft und so viel concentrirte Essigsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint. Es ist hiebei nothwendig, die Essigsäure in kleinen Antheilen nach und nach zuzufügen, um einen zu

grossen Ueberschuss derselben zu vermeiden, da sich sonst beim Eindampfen viel Vanadinsäure an den Wandungen des Gefässes in Form von dunkelrothen Krusten ansetzt. Beim Erkalten schiesst das zweifach vanadinsaure Natron in grossen, hochrothen, glänzenden Krystallen an, die in ihrer Form dem essigsauren Manganoxydul gleichen, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Spitzen der rhombischen Tafeln nicht abgestumpft sind. Um die erhaltenen Krystalle vollends von anhängendem essigsauren oder salpetersauren Natron zu reinigen, löst man dieselben neuerdings in Wasser. Die Lösung im kalten Wasser erfolgt leicht und ohne Zersetzung. Man dampft die Lösung abermals ein und lässt sie erkalten, oder man überlässt sie der freiwilligen Verdunstung, in welch letzterem Falle besonders schöne Individuen erhalten werden. Uebergiesst man die Krystalle mit heissem Wasser, so findet eine theilweise Ausscheidung eines übersauren Salzes Statt, welches als ein dunkelrother, schwer löslicher Rückstand bleibt. Die gleiche Zersetzung findet Statt, wenn man die Krystalle in kaltes Wasser wirft und dieses rasch erhitzt, bevor sie noch aufgelöst sind.

Das Salz verwittert oberflächlich an trockner Luft und wird hierdurch matt und gelb. Man trocknet daher die Krystalle kurze Zeit auf Fliesspapier und verwahrt dieselben in einem wohl zu verschliessenden Gefässe, in welches hineingehaucht wurde, wo sie sich dann ohne Veränderung aufbewahren lassen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden die Krystalle anfänglich auf Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit, dann aber zerdrückt und wiederholt zwischen Fliesspapier gepresst, bis dieses nicht mehr davon gefärbt erschien. Eine andere Trocknung ist nicht leicht zu bewerkstelligen, wegen dem angeführten leichten Verwittern des Salzes. Die gewogene Menge wurde hierauf anfangs gelinde, dann bis zum Schmelzen erhitzt.

Da die Trennung der Vanadinsäure von den Alkalien, welche Berzelius anwendete, keine genauen Resultate giebt, so benutzte ich zu diesem Behufe die Unlöslichkeit

des zweifach vanadinsauren Ammoniaks in einer Lösung von Salmiak und Alkohol.

Die gewogene Menge des Salzes wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst. Da das Salz sehr leicht löslich ist, so genügt eine geringe Menge. Hierauf wurde überschüssiger Salmiak in Pulverform zugegeben, so dass noch etwas davon in der Flüssigkeit ungelöst zurückblieb. Nach mehrstündigem Stehenlassen ist die Wechselzersetzung der beiden Verbindungen eingetreten, und der grösste Theil der Vanadinsäure fällt als zweifach vanadinsaures Ammoniak, in Form eines gelben Pulvers zu Boden. Nun fügt man zu der Flüssigkeit eine grössere Menge von starkem Alkohol, wodurch die letzten Spuren des noch aufgelöst gewesenen zweifach vanadinsauren Ammoniaks gefällt werden. Hat man anfänglich zur Lösung möglichst wenig Wasser angewendet, so bietet dieses den Vortheil, dass man zur nachherigen Fällung weit weniger Salmiak und Alkohol bedarf.

Der Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit vollkommen ab, und die überstehende Flüssigkeit erscheint wasserklar. Man filtrirt nun, wäscht den Niederschlag gut mit Alkohol und verfährt mit demselben, wie es bei der Analyse des zweifach vanadinsauren Ammoniaks angegeben wurde. Derselbe wird nämlich im Wasserbade getrocknet, dann im Platintiegel erhitzt zur Abrauchung des Ammoniaks und allenfalls durch Waschen nicht ganz entfernten Salmiaks, und endlich die Hitze bis zum Schmelzen gesteigert. Zur vollen Gewissheit, dass alles Vanad als Säure zurückgeblieben sei, lässt man erkalten, giebt einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak darauf, und glüht neuerdings, wobei jedoch der Tiegel bedeckt werden muss, um durch das heftige Aufschäumen nicht einen Verlust zu erleiden. Das Filter wird für sich verbrannt. Es scheint nämlich durch das gleichzeitige Verbrennen desselben mechanisch viel von dem Salze fortgeführt zu werden, da, wenn man den Niederschlag nicht davon trennt, stets viel zu wenig Vanadinsäure erhalten wird.

Das alkoholische Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Salmiak durch Glühen entfernt, und der aus Chlor-

natrium bestehende Rückstand gewogen. Doch ist es nöthig, diesen Rückstand noch auf einen allfälligen Gehalt an Vanadin zu prüfen, der manchmal trotz allen angegebenen Vorsichtsmaassregeln darin befindlich ist. Ist das erhaltene Chlornatrium nicht rein, was man zumeist schon an der Farbe erkennt, so übergiesst man dasselbe mit einigen Tropfen einer Auflösung von Oxalsäure, dampft zur Trockne ab und glüht kurze Zeit im bedeckten Platintiegel. Die rückständige schwarze Masse wird mit ammoniakalischem Wasser ausgelaugt und von einem ungelöst bleibenden Rückstande abfiltrirt. Das Filter, welches das noch anhaftende Vanad als eine niedrigere Oxydationsstufe und etwas Kohle, von der Zersetzung der Oxalsäure herrührend, enthält, wird gleichzeitig mit dem Filter, in welchem die Gesammtmenge des gefällten zweifach vanadinsauren Ammoniaks war, verbrannt. Das Filtrat aber versetzt man mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, dampft neuerdings zur Trockne ab und glüht, wodurch die geringe Menge Salmiak entfernt wird. Man erhält nun auf diese Weise ganz vanadinfreies Chlornatrium, aus welchem der Gehalt an Natron berechnet wird.

Die Resultate, welche nach diesem Verfahren erzielt werden, sind genau.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel:

$$NaO.2VO_3 + 9HO.$$

		Theorie		Versuch.
1 Atom	NaO	31	10,43	10,11
2 „	VO_3	185,2	62,31	61,69
9 „	HO	81	27,25	27,72
$NaO.2VO_3+9HO$		297,2	99,99	99,52

Das zweifach vanadinsaure Natron ist in kaltem Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich, es kann daher, wie oben angeführt wurde, gut umkrystallisirt werden. In starkem Alkohol ist es so gut wie unlöslich.

Das bei mässiger Hitze entwässerte Salz behält seine Krystallgestalt bei und hat eine rostbraune Farbe. Bei beginnendem Glühen schmilzt es leicht, und erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzrothen, nicht krystallinischen,

firnissartigen, glänzenden Masse. Das wasserfreie Salz ist selbst in heissem Wasser wenig löslich, auf Zusatz einer Säure löst es sich indess leicht. Durch Kochen mit oxalsäurehaltigem Wasser löst es sich vollständig unter Entwicklung von Kohlensäure und Reduction der Vanadinsäure zu Oxyd. Die Lösung wird zuerst grün von der Bildung eines intermediären Oxydes (einer Mischung von Säure und Oxyd), dann blau durch vollständige Reduction zu Oxyd. Es ist dies das beste Mittel, um die Tiegel von der fest anhaftenden Masse geschmolzener zweifach vanadinsaurer Salze zu reinigen.

Setzt man zur kochenden Lösung der durch Oxalsäure reducirten blauen Flüssigkeit nach und nach Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit grün und behält diese Farbe bei, wie lange man auch erhitzt, so wie auch nach dem Zusatz von überschüssiger Salpetersäure. Dieses Verhalten gegen Salpetersäure und Oxalsäure zeigen alle zweifach vanadinsauren Salze, und es scheint dafür zu sprechen, dass das grüne Oxyd eine bestimmte Oxydationsstufe und kein blosses Gemenge von Oxyd und Säure sei.

Ich habe zu wiederholten Malen erwähnt, dass die tingirende Kraft des zweifach vanadinsauren Natrons besonders stark sei; um ihre Intensität beiläufig zu messen, wurde folgender Versuch gemacht:

96 Milligramme des krystallisirten Salzes wurden in einem halben Liter Wasser gelöst. Von dieser stark gelb gefärbten Lösung wurden 100 Cubikcentimeter nach und nach auf ein Volum von drei Liter verdünnt. Auch diese Lösung zeigte noch eine deutliche gelbe Färbung. 96 Milligramme krystallisirten Salzes enthalten aber 70 Milligrm. trocknes zweifach vanadinsaures Natron, mithin gab ein Theil desselben in 214000 Theilen Wasser gelöst noch eine deutlich sichtbare gelbe Färbung.

Eine der Zusammensetzung des zweifach vanadinsauren Natrons entsprechende Kaliverbindung erhielt ich nicht.

Das zweifach vanadinsaure Kali ist nach Berzelius nach der Formel: $KaO.2VO_3 + 3HO$ zusammengesetzt.

Er giebt drei Methoden zur Darstellung desselben an, als deren beste die folgende erwähnt wird:

Man fügt zu der fast kochenden Lösung des einfach vanadinsauren Kalis allmählich kleine Mengen concentrirter Essigsäure und fällt die concentrirte Flüssigkeit durch Alkohol, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, löst ihn in kochendem Wasser und lässt ihn zum Krystallisiren erkalten. Ich erhielt nach diesem Verfahren Salze von sehr verschiedenem Wassergehalte. Die geringe Menge des zu Gebote stehenden Materials erlaubte indess nicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Vanadinsäure mit Baryt.

Der zweifach vanadinsaure Baryt wird nach Berzelius erhalten, wenn man das klare wässrige Gemisch von zweifach vanadinsaurem Kali mit salzsaurem Baryt der freiwilligen Verdunstung überlässt, oder mit so viel Weingeist vermischt, dass es eben anfängt, sich zu trüben.

Ich versetzte eine sehr verdünnte Auflösung des nach der obigen von Berzelius angegebenen Vorschrift dargestellten Kalisalzes mit etwas Chlorbaryum und überliess die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Es setzten sich gut ausgebildete kleine Krystalle ab, deren Zusammensetzung jedoch nicht der eines zweifach vanadinsauren Baryts entsprach. In zahlreichen Analysen, welche mit Krystallen ausgeführt wurden, die von wiederholten Darstellungen herrührten, ergab sich stets das übereinstimmende Resultat, dass dieses Salz auf drei Aequivalente Baryt nur fünf Aequivalente Vanadinsäure enthält.

Da die Verbindungen der Vanadinsäure mit Baryt nur sehr wenig in Wasser löslich sind, so muss eine sehr verdünnte Lösung des Kalisalzes angewendet werden, widrigenfalls alsogleich ein Niederschlag in der Form eines gelben Pulvers entsteht.

Zu dieser verdünnten und erwärmten Auflösung fügt man tropfenweise Chlorbaryum, und im Falle doch ein Niederschlag entsteht, etwas Essigsäure, deren Gegenwart die Löslichkeit des Salzes bedeutend erhöht. Hiedurch löst sich daher der entstandene Niederschlag ganz oder

firnissartigen, glänzenden Masse. Das ..an und überlässt
selbst in heissem Wasser wenig lös' bedeckten Schale der
Säure löst es sich indess leicht. Erkalten setzen sich
säurehaltigem Wasser löst es wochenlanges Stehenlassen
wicklung von Kohlensäure rösse von mehreren Millim.
säure zu Oxyd. Die Lösu as Salz bildet glänzende, roth-
Bildung eines intermedi Krystalle.
Säure und Oxyd), dar des Wassergehaltes geschah, wie in
zu Oxyd. Es ist di Verbindung, durch Erhitzen bis zum
der fest anhaften
dinsaurer Salz des Wassers kann in allen diesen Ver-

Setzt r. durch Erhitzen bestimmt werden, ohne für die
säure red des Resultates befürchten zu müssen, da die
tersäur uren Salze, wie schon Berzelius angiebt, hiebei
Farb Sauerstoff verlieren, und wovon ich mir durch
de proben die Ueberzeugung verschaffte.

V Die Trennung der Vanadinsäure durch Baryt bewirkte Berzelius durch Zerlegung mittelst zweifach schwefelsaurem Kali. Abgesehen aber von dem lästigen Processe, den stets eine Schmelzung mit zweifach schwefelsaurem Kali verursacht, da wegen dem Aufschäumen der Masse ein Verlust nur schwierig zu vermeiden ist, so gelang es mir auch nie, nach diesem Verfahren durch eine Schmelzung einen vollkommen vanadinfreien, schwefelsauren Baryt zu erhalten. Ich erhielt bei wiederholten Versuchen nur wenig übereinstimmende Resultate.

Reducirt man das Salz durch kochendes, oxalsäurehaltiges Wasser, wobei das für sich im Wasser sehr schwer lösliche Salz in dem Maass aufgelöst wird, als die Reduction der Vanadinsäure zu Oxyd vor sich geht, und fällt dann den Baryt mittelst Schwefelsäure, so erscheint allerdings der erhaltene Niederschlag nach dem Glühen weiss, doch enthält er auch in diesem Falle etwas Vanadin.

Eine sehr vollständige Trennung aber gelang es mir zu erzielen durch Zerlegung des Salzes mit kohlensaurem Natron oder Kali, wiewohl auch hier dieselbe nicht in einer Operation zu bewerkstelligen ist.

Es wurde hiernach die gewogene Menge zuerst durch Erhitzen im Platintiegel entwässert und dann nach dem

Erkalten ungefähr mit doppelt so viel trocknem kohlensauren Alkali bedeckt, als zur Bildung von einfach vanadinsaurem Alkali erforderlich war und dann bis zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelzung und gleichzeitige Zersetzung erfolgt schon bei mässiger Glühhitze. Die Masse wurde so lange in Fluss erhalten, bis jede Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hatte und dann nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgelaugt. Der ungelöst zurückgebliebene kohlensaure Baryt wurde durch Filtration von der Lösung des vanadinsauren Alkalis getrennt und mit heissem Wasser gewaschen. In dieser Form ist übrigens der Baryt, wiewohl er farblos erscheint, noch nicht wägbar, da ihm noch immer einige Procente Vanadinsäure anhaften. Man überzeugt sich leicht davon, wenn man ihn in Chlorwasserstoffsäure löst, wobei augenblicklich die charakteristische gelbe Färbung eintritt. Bei dem Umstande, der sich hierdurch ergiebt, dass durch die Schmelzung mit kohlensaurem Alkali keine vollkommene Zersetzung eintritt, indem stets eine kleine Menge einfach vanadinsauren Baryts unzerlegt bleibt, könnte vermuthet werden, dass während dem Waschen sich etwas davon lösen müsse, und daher im Filtrat, welches das vanadinsaure Alkali enthält, auch etwas vanadinsaurer Baryt sein müsse. Allein dies ist nicht der Fall, denn die Verbindungen des Baryts mit der Vanadinsäure sind, wie erwähnt wurde, überhaupt schwer löslich. In viel höherem Grade gilt dies aber von den wasserfreien, geschmolzenen Verbindungen, die in Wasser so gut wie unlöslich sind. Es zeigte sich daher auch nach langem Waschen des Gemenges von vanadinsaurem Alkali und der kleinen Menge vanadinsauren Baryts doch nie die Spur einer Reaction auf Baryt im Filtrate.

Der erhaltene kohlensaure Baryt wurde sonach zur vollständigen Reinigung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit schwefelsaurem Alkali gefällt und die Lösung längere Zeit erhitzt. Der kleine Rest von Vanadinsäure, der dem Baryt noch anhaftete, tritt nun durch Wechselzersetzung mit dem schwefelsauren Alkali an letzteres, und der niederfallende schwefelsaure Baryt

ergiebt sich nach dem Auswaschen mit heissem Wasser als vollkommen rein.

Das Salz ist fünfdrittel vanadinsaurer Baryt nach der Formel:

$$3BaO, 5VO_3 + 19HO,$$

oder wenn man es als eine Verbindung von ein- und zweifach vanadinsaurem Baryt betrachtet:

$$BaO.VO_3 + 2(BaO.2VO_3) + 19HO.$$

	Theorie,		Versuch.
3 Atome BaO	229,5	26,57	26,39
5 „ VO_3	463	53,61	53,76
19 „ HO	171	19,80	19,85
$3BaO.5VO_3+19HO$	863,5	99,98	100,00

Nach der Analyse von Berzelius enthält der einfach vanadinsaure Baryt ein Aequivalent Wasser, es erübrigen sonach in der obigen Verbindung 18 Aequivalente Wasser für die zwei Aequivalente zweifach vanadinsauren Baryt. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass wenn ein zweifach vanadinsaurer Baryt darstellbar sein sollte, derselbe gleich dem Natronsalze 9 Aequivalente Wasser enthalten dürfte, um so mehr, als auch der zweifach vanadinsaure Strontian neunfach gewässert ist, wie die weiter unten angeführten Analysen ergeben.

Von dieser Betrachtung ausgehend, liesse sich die Formel folgendermaassen construiren:

$$(BaO.VO_3 + HO) + 2(BaO.2VO_3 + 9HO).$$

Ich nahm billig Anstand, dieser complicirten Zusammensetzung anfänglich Vertrauen zu schenken, allein die stets übereinstimmenden Resultate, welche von Salzen wiederholter Darstellung erhalten wurden, endlich die Reinheit und stets gleiche Form der gut ausgebildeten Krystalle liessen keinen Zweifel über die Richtigkeit des angeführten Aequivalentverhältnisses übrig. Bekanntlich bildet die Molybdänsäure mit Baryt ähnliche Salze von abnormer Zusammensetzung, welche Svanberg und Struve beschrieben haben.

Da das zweifach vanadinsaure Kali gerne einfach saures Salz beigemengt enthält und stets durch Wechselzersetzung mit diesem die hier angeführte Barytverbindung

dargestellt worden war, so machte ich schliesslich den Versuch, eine Lösung von zweifach vanadinsaurem Natron mit Chlorbaryum zu versetzen. Ausserdem wurde noch Essigsäure hinzugefügt. Die Lösung setzte durch freiwillige Verdunstung schöne Krystalle, ebenfalls von der Form und Zusammensetzung wie die oben beschriebenen ab.

0,515 Grm. verloren nämlich durch Erhitzen 0,103 Grm. = 20,00 p. C. Wasser und gaben 0,204 Grm. schwefelsauren Baryt = 26,01 p. C. Baryt.

Die Krystalle geben zerrieben ein gelbes Pulver von der Farbe des zweifach chromsauren Kalis. Sie werden beim Erhitzen erstlich ziegelroth, dann rostbraun, bei beginnender Glühhitze schmelzen sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer nicht krystallinischen Masse von gleicher Farbe und lebhaftem Glanze erstarrt.

Eine Eigenschaft, welche den zweifach vanadinsauren Salzen und insbesondere dem hier beschriebenen zukommt, ist, dass die schon einmal angeschossenen Krystalle ein viel bedeutenderes Volum Wasser zu ihrer neuerlichen Lösung bedürfen, als dies der Fall ist vor ihrer ersten Ausscheidung. Da dieselben nur durch Wechselzersetzung darstellbar sind, so ist dies ein Beweis, dass die letztere nur successive und langsam vor sich geht.

Die Krystalle des Barytsalzes lösen sich nur sehr wenig in Wasser. Uebergiesst man sie mit Wasser von 20 bis 25° C., so bleibt dasselbe auch nach mehreren Stunden ganz farblos. Erst nach langer Berührung mit den Krystallen und öfterem Umschütteln zeigt sich eine schwache gelbe Färbung. Ich übergoss eine Portion des Salzes mit Wasser und liess es drei Tage unter öfterem Umschütteln damit in Berührung. Von der so erhaltenen Lösung, welche eine Temperatur von 20° C. hatte, wurden 52,053 Grm. zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Es blieben 0,008 Grm. zurück. Es war also ein Theil wasserfreies Salz in 6505,6 Theilen Wasser gelöst worden. In heissem Wasser ist die Löslichkeit um ein Bedeutendes höher. Wird das Salz aber mit siedendem Wasser behandelt, so findet theilweise Zersetzung Statt.

Durch das Wasser wird den Krystallen zumeist einfach vanadinsaurer Baryt entzogen, denn der ungelöst gebliebene Rückstand ist an Baryt ärmer, als das Salz im ursprünglichen Zustande.

0,444 Grm. von gepulverten und durch längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschenen Krystallen gaben 0,169 Grm. schwefelsauren Baryt = 24,97 p. C. Baryt.

0,501 Grm. von Krystallen, welche mehrere Tage in Wasser gelegen hatten, gaben 0,188 Grm. schwefelsauren Baryt = 24,64 p. C. Baryt.

Zweifach vanadinsaurer Strontian.

Versetzt man die Lösung eines zweifach vanadinsauren Alkalis mit einer Lösung von salzsaurem Strontian, so entsteht keine Fällung; die Verbindungen des Strontians mit der Vanadinsäure sind daher viel löslicher als jene mit Baryt. Zur Darstellung des Salzes wurde eine stark concentrirte, heisse Lösung von zweifach vanadinsaurem Natron mit Chlorstrontium versetzt. Nach dem Erkalten setzten sich rothe Krystalle ab, welche die Form des zweifach vanadinsauren Natrons zeigen. Sie sind an feuchter, wie trockner Luft unveränderlich.

Die Analyse geschah genau in derselben Weise, wie die des Barytsalzes.

Sie führte zu der Formel:

$$SrO . 2VO_3 + 9HO.$$

	Theorie.		Versuch.
1 Atom SrO	51,8	16,29	16,51
2 „ VO_3	185,2	58,23	58,70
9 „ HO	81	25,47	24,79
$SrO . 2VO_3 + 9HO$	318,0	99,99	100,00

Beim Erhitzen verhält sich die Verbindung genau so wie die des Baryts. Das Salz ist wohl viel löslicher wie das Barytsalz, bedarf aber doch ein bedeutendes Volum Wasser im Vergleiche mit jenem, in welchem es ursprünglich enthalten war. Bei längerer Behandlung der Krystalle mit kaltem oder heissem Wasser findet stets nach und nach eine Zersetzung Statt, indem ein gelber nicht mehr löslicher Rückstand bleibt.

Ausser dem hier angeführten Salze erhielt ich noch eine zweite Strontian-Verbindung in grossen Krystallen von ausgezeichneter Schönheit, welche einen höheren Wassergehalt ergaben, und auch sonst eine andere Zusammensetzung zu haben scheinen. Die nähere Beschreibung soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

LVII.
Neue Methode die Phosphorsäure zu bestimmen.

Von

Dr. **W. Knop.**

(A. d. chem. Centralblatt 1856. No. 49. Vom Verf. mitgetheilt.)

Die zeitraubenden Operationen der gebräuchlichen Methoden der Phosphorsäurebestimmung fallen besonders den Chemikern zur Last, welche sich mit landwirthschaftlichen, physiologischen und pathologischen Untersuchungen beschäftigen, weil es sich bei derartigen Arbeiten fast immer um phosphorsäurehaltiges Material handelt.

Getrieben von dem Wunsche, zunächst im Interesse der Agriculturchemie einen zweckmässigeren Gang der Analyse bei Untersuchungen von Aschen, Milch, Harn, Dünger etc. ausfindig zu machen, habe ich versucht, auf die Unlöslichkeit des *phosphorsauren Uranoxydammoniaks*, ein Salz, das man bis jetzt wahrscheinlich für phosphorsaures Uranoxyd angesehen hat, eine neue Methode:

1) der qualitativen Nachweisung von Phosphorsäure;

2) der quantitativen Bestimmung derselben;

3) der Ausführung der Analyse phosphorsäurehaltiger Körper überhaupt zu begründen.

Die löslichen phosphorsauren Salze geben nämlich auf Zusatz von essigsaurem Uranoxyd zu den mit Essigsäure beliebig stark sauer gemachten erhitzten Lösungen der-

selben sogleich einen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd. Ist in der Lösung aber ein Ammoniaksalz reichlich vorhanden, so enthält der Niederschlag auch noch Ammoniak.

Die unlöslichen Salze der mit der Phosphorsäure gewöhnlich vorkommenden Basen werden durch Kochen mit essigsaurem Uranoxyd bei Gegenwart von Ammoniaksalzen und freier Essigsäure zerlegt, die Basen gehen in Lösung über.

Es war nun die Aufgabe, dieses Verhalten zur Feststellung einer analytischen Methode auszubeuten. Eine erste Arbeit über diesen Gegenstand lege ich den Chemikern hiermit, wie ich bereits vorläufig in Nro. 47 d. Chem. Centralbl. angezeigt habe, vor, in der Hoffnung, dass sie in Zukunft durch weitere Erfahrungen vervollständigt werden möge. Die zur Prüfung der nächstliegenden Verhältnisse erforderlichen Analysen beliefen sich auf eine nicht allzu beschränkte Anzahl, an deren Ausführung Hr. Arendt aus Frankfurt a. O. bereitwillig Theil nahm, wie es die unten folgenden Anführungen seiner Analysen weiter nachweisen.

Diese Analysen dienten zur Beantwortung der folgenden Fragen:

1) Wie ist der Niederschlag zusammengesetzt, der bei Zusatz von essigsaurem Uranoxyd zu einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit niederfällt, wenn die Flüssigkeit einen reichlichen Gehalt an Ammoniaksalz und freier Essigsäure enthält?

Untersuchung. Der gewaschene weissgelbe leicht ins Grüne sich neigende Niederschlag entwickelt auf Zusatz von Kali träge, aber sehr kenntlich beim Erhitzen im Glasröhrchen Ammoniak.

Eine Ammoniakbestimmung wurde durch Platinchlorid ausgeführt. 1,066 bei 100° getrockneter Niederschlag wurden mit sehr wenig conc. Salzsäure übergossen. Man fügt zur völlig klaren Lösung 4 Unzen eines Gemenges von gleichen Theilen Aether und Alkohol, fügt Platinchlorid im Ueberschusse dazu und lässt 12 Stunden stehen. Man fegt alles an den Wänden angesetzte Salz, bestehend in Platin-

salmiak und später ausgeschiedenem phosphorsauren Uranoxyd, in der Flüssigkeit zusammen, lässt von Neuem absetzen und decantirt die Flüssigkeit. Der Bodensatz wird zuerst mit einer geringen Menge conc. Salzsäure und dann sogleich mit absolutem Alkohol übergossen und unmittelbar darauf aufs Filter gebracht. Das Filter ist vorher in einem verschliessbaren Gefässe bei 100° getrocknet und gewogen. Ich erhielt 0,366 Platinsalmiak = 4,0 Ammoniumoxyd. Diese Menge ist zu gering, aber der Versuch liefert den positiven Beweis, dass Ammoniak in dem Niederschlage enthalten ist. Dasselbe wurde nun durch Glühen als Gewichtsverlust bestimmt. Man erhielt in einer Reihe von Versuchen 6 p. C., in 2 Versuchen aber 9,8 und 9,6 p. C. Verlust. Der Niederschlag enthält also neben dem Ammoniumoxyde unter Umständen wahrscheinlich noch Wasser. Es gaben ferner:

0,738 geglühter Niederschlag 0,235 phosphorsaure Ammoniaktalkerde = 0,1504 Phosphorsäure = 20,4 p. C. Man hat also:

		Geglüht.	
U_2O_3	—	2 = 285,6	—
PO_5	20,4	1 = 71,4	20,06
			357,0

Es geht hieraus hervor, dass der bei 100° getrocknete Niederschlag die Formel $(U_2O_3)_2 + NH_4O + xHO$ hat, beim Glühen entweicht das Ammoniumoxyd und das Wasser, es bleibt $(Ur_2O_3)_2 + PO_5$. Der Niederschlag entspricht also der phosphorsauren Ammoniaktalkerde, die man bisher zur Bestimmung der Phosphorsäure angewendet hat.

2) Hat dieser Niederschlag unter allen Umständen dieselbe Zusammensetzung? Diese Frage ist auf indirectem und directem Wege beantwortet.

Es wurde in einer Lösung von phosphorsaurem Natron der Gehalt an Phosphorsäure von Herrn Arendt mittels des gewöhnlichen Verfahrens bestimmt.

10 *Cubik-Centimeter* dieser Lösung gaben

a) 0,1527, b) 0,1523, c) 0,1540 phosphorsaure Ammoniaktalkerde oder 0,096 Phosphors. in 10 Cub.-Cent. Flüssigkeit.

Von dieser Lösung wandte ich jedesmal 10 Cub.-Cent. die aus einer Mohr'schen Quetschhahnpipette abgelassen wurden, an, und zwar:

1) Für sich, nur mit Wasser verdünnt.

2) Mit Zusatz von Bittersalz und Chlorcalcium.

3) Mit Zusatz von Chlorbarium und kohlensaurem Kali.

4) Mit Zusatz von Alaun, Talkerde und Kalkerde.

5) Mit Zusatz von Eisenchlorid. Nach dem Zusatze wurde so viel Ammoniak hinzugesetzt, dass das ganze phosphorsaure Eisenoxyd als gelblich weisser Niederschlag fiel, dann die Uranlösung und Essigsäure in sehr starkem Ueberschusse, und ausser dem erzeugten Salmiak noch eine reichliche Menge eessigsaures Ammoniak hinzugesetzt.

Die Lösung 1. gab 0,479 geglühtes phosphorsaures Uranoxydsalz = 0,096 Phosphorsäure. Die übrigen

2.	3.	4.	5.
0,471	0,475	0,477	0,483

Alle diese Niederschläge waren grünlich, durch Reduction von Uranoxyd, die beim Glühen mit der Filterkohle eingetreten war.

Ferner besimmte ich den Gehalt der Phosphorsäure in getrocknetem phosphorsauren Natron, dem Salze $(NaO)_2$, $HO + PO_5$.

1) 0,03 desselben gaben 0,726 geglühtes phosphorsaures Uranoxyd = 0,145 Phosphorsäure = 48,3.

2) 0,5 desselben gaben 1,233 geglühtes Uranoxyd = 0,246 Phosphorsäure = 49,2 p. C. Man hat also:

	1.	2.		
NaO	—	—	2 = 62,4	—
HO	—	—	1 = 9,0	—
PO_5	48,3	49,2	1 = 71,4	50,0
			142,8	

Ebenso bestimmte ich die Phosphorsäure im krystallisirten phosphorsauren Kali. Hierbei ist, da wegen der chemischen Aehnlichkeit des Kali's mit dem Ammoniak der Niederschlag kalihaltig ausfallen könnte, ein sehr grosser Zusatz von Salmiak angewandt.

a) 0,585 krystallisirtes phosphorsaures Kali gaben 1,472 geglühtes phosphorsaures Uranoxyd = 50,7 p. C.

b) 0,4875 krystallisirtes phosphorsaures Kali gaben 1,31 geglühtes phosphorsaures Uranoxyd = 53,8 p. C.

	a.	b.		
KO	—	—	1.	34,55
PO_5	50,3	53,8	1.	52,27
HO	—	—	2.	13,18

Die Analysen des Natron- und Kalisalzes, deren Resultate nicht sehr genau sind, boten Gelegenheit, weiter die Bedingungen zu finden, unter welchen die Methode genau und bequem wird.

Bei den ersten Niederschlägen nahm ich, da die Resultate mit denen der Bestimmung als phosphorsaure Ammoniaktalkerde so gut übereinstimmten, das Gewicht des geglühten Niederschlages, so wie er erhalten wird, wenn man das Filter, auf dem er gesammelt ist, mit der gewöhnlichen Vorsicht verbrennt, und oxydirte das phosphorsaure Uranoxyd nicht noch besonders durch Zusatz von Salpetersäure, wiewohl die grünliche Farbe eine vorausgegangene Reduction anzeigte. Ich fand dann im Laufe der Arbeit bald weiter, dass die Reduction, die das Filter bedingt, ganz beträchtlich werden kann. Niederschläge von 1,0—1,5 Gewicht können 0,01—0,05 an Gewicht zunehmen, wenn man den Niederschlag nach dem vollständigen Verbrennen des Filters mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals glüht. Ebenso stellte sich heraus, dass das Auswaschen des Niederschlages nur dann leicht von Statten geht, wenn derselbe höchstens 0,5 an Gewicht beträgt und längere Zeit durch Absetzen sich hat zusammenziehen können. Der Niederschlag der zweiten Analyse vom Kalisalze roch, als derselbe fast trocken war, deutlich nach Essigsäure, daher der Ueberschuss; er enthielt offenbar noch essigsaures Kali.

Diese Erfahrungen führten nun zum Aufsuchen der Bedingungen, unter denen diese Uebelstände, die aus der schleimigen Beschaffenheit des Niederschlags hervorgehen, verschwinden.

Man benimmt dem Niederschlage jene schleimige Beschaffenheit dadurch, dass man ihn in einer Porcellanschale erzeugt, die Schale, die ihn in der Lösung der Substanzen, von denen er geschieden werden soll, enthält, auf dem

Sandbade stehen lässt, bis der Niederschlag mit den übrigen Salzen staubig trocken ist, den Rückstand mit starker Essigsäure übergiesst und dann mit Wasser einige Zeit kocht, um die übrigen Salze vollständig in Lösung zu bringen. Der Niederschlag ist nun pulverig und schwer, so dass er sich leicht absetzt. Bei Anwendung dieses Verfahrens erhielt ich von 0,918 phosphorsauren Kali's 2,418 geglühtes phosphorsaures Uranoxyd, das nach einmaligem Befeuchten mit Salpetersäure eine schöne eigelbe Masse im Tiegel bildete = 0,483 Phosphorsäure oder 52,3. Also

Gefunden.	Berechnet.
52,3	52,27

Die Genauigkeit der Bestimmung ist demnach so gross, als man nur wünschen kann.

Die zur directen Bestimmung der Zusammensetzung des Niederschlags bei Gegenwart von Basen erforderlichen Analysen hatte Herr Arendt übernommen. Folgendes sind die Resultate.

Die Lösung 1. und 2. enthält nur phosphorsaures Natron, *gar kein Ammoniaksalz*, übrigens wird wie oben verfahren. Die Lösung 3. und 4. enthält daneben Salmiak; 5. enthält daneben Kalk, Baryt, Talkerde und Kali Alle erhaltenen Niederschläge werden nach der von H. Rose angegebenen Methode durch Glühen mit einem Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Natron zerlegt, die Phosphorsäure wird in der durch Auslaugen erhaltenen Lösung, das Uran durch Oxydiren des Rückstandes als Uranoxydoxydul bestimmt. Herr Arendt erhielt bei der Analyse des geglühten phosphorsauren Uranoxyds folgende Zahlen:

		$(MgO)_2PO_5$.	U_2O_3.
0,401	Niederschlag von Lösung 1 gaben	0,126	—
0,977	„ „ „ 2 „	0,306	0,765
0,457	„ „ „ 3 „	0,143	—
1,012	„ „ „ 4 „	0,323	0,787
1,538	„ „ „ 5 „	0,499	1,193

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten:

	1.	2.	3.	4.	5.			
Ur_2O_3	—	79,99	—	79,34	79,04	2	= 285,6	79,94
PO_5	20,13	20,06	20,04	20,04	20,77	1	= 71,4	20,06
		100,05		99,38	99,81		357,0	100,00

Die Analysen 1. und 2. beweisen, dass auch bei Ausschluss von Ammoniak der Niederschlag nach dem Glühen doch die Formel $(Ur_2O_3)_2 + PO_5$ haben muss. Bequem ist es für die Rechnung, dass der Procentgehalt so genau 20 p. C. beträgt, man dividirt also das Gewicht des geglühten mit Salpetersäure befeuchteten und nochmals geglühten Niederschlags durch 5, um die Phosphorsäure zu erhalten.

Es ist jedem Chemiker bekannt, wie umständlich die Analysen sind, wenn Phosphorsäure und Thonerde oder Eisen zugleich in einem Körper vorkommen. Da schon aus den vorstehenden Proben, wo Alaun hinzugesetzt war, hervorging, dass selbst die phosphorsaure Thonorde zersetzt werden müsse, so führte ich eine Analyse der phosphorsauren Thonerde aus.

Eine Alaunlösung wurde mit phosphorsaurem Natron ausgefällt, der Niederschlag vollkommen ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene schneeweisse Pulver löst sich in viel Salzsäure in der Siedehitze zu einer klaren Flüssigkeit, die auf Zusatz von Chlorbarium keinen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt mehr gab.

Ein Theil des erhaltenen reinen Salzes wurde schwach geglüht, gewogen und mit Salzsäure gekocht. Die Lösung wurde mit Salmiak versetzt, dann so viel Ammoniak dazu gesetzt, bis sie mit einem Niederschlage von frisch gefällter phosphorsaurer Thonerde ganz erfüllt war. Man kocht nun mit einem sehr grossen Ueberschusse von Essigsäure und essigsaurem Uranoxyd, lässt die Flüssigkeit vorher noch einige Stunden stehen und verfährt wie bereits angegeben.

0,449 reine phosphorsaure Thonerde gaben 1,293 geglühtes phosphorsaures Uranoxyd = 0,2586 Phosphorsäure oder 57,5 p. C.

Die Formel der geglühten phosphorsauren Thonerde ist $Al_2O_3 + PO_5$. Man hat also:

	Gefunden.	Berechnet.	
Al_2O_3	—	1.	—
PO_5	57,5	1.	58,14

Die Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Gehalte von Phosphorsäure beträgt nur 0,9 p. C.

Beiläufig sei hier erwähnt, dass ich es in dieser Analyse versucht habe, auch die Thonerde zu bestimmen, indem ich die vom phosphorsauren Uranoxydammoniak abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak versetzte. Es gelang nicht. Ich erhielt eine uranhaltige Thonerde und einen beträchtlichen Verlust an Thonerde.

Mit den in Vorstehendem aufgeführten Analysen sind die beiden Hauptfragen beantwortet, die gestellt werden mussten, bevor die Methode zur Trennung der Phosphorsäure empfohlen werden konnte.

Ich will nun in Folgendem die Methode selbst genauer beschreiben.

1) *Bereitung der Uranlösung.* Man löst das reine Uranoxydammoniak oder kohlensaure Uranoxydammoniak in einem Ueberschusse von Essigsäure.

2) *Qualitative Prüfung einer Substanz auf Phosphorsäure.* Die Lösung der auf Phosphorsäure zu prüfenden Substanz wird mit Ammoniak versetzt, so lange ein Niederschlag erscheint, oder, falls Erden und Metalloxyde darin fehlen, bis sie stark nach Ammoniak riecht. Man fügt dann Essigsäure dazu und erhitzt in einem kleinen Becherglase oder einem Probirröhrchen zum Sieden, bis die Lösung klar ist. Man entfernt vom Feuer und taucht einen mit essigsaurer Uranlösung benetzten Glasstab ein. Ist Phosphorsäure zugegen, so geht vom eingetauchten Stabe sogleich eine weiss-gelbliche Wolke aus, die sich später in der Flüssigkeit vertheilt. Dass es andere Säuren geben kann, welche sich eben so verhalten, versteht sich von selbst; das Verhalten der feuerfesten Säuren soll demnächst vergleichungsweise mit dem der Phosphorsäure geprüft werden.

3) *Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.* Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure erfordert das Einhalten einiger Bedingungen.

A. *Die Lösung der Substanz.* Man löst die Substanz, deren Phosphorsäuregehalt bestimmt werden soll und die von allen Beimengungen organischer Körper, namentlich auch von Oxalsäure, durch vorhergegangenes Ausglühen frei sein muss, in Salzsäure oder Salpetersäure und concentrirt sie so viel als möglich. Man sättigt die Lösung

mit Ammoniak. Es ist nothwendig, dass ausser dem so erzeugten oder, falls eine ursprünglich neutrale Lösung mit Salmiak versetzt wurde, absichtlich hinzugesetzten Ammoniaksalze noch besonders essigsaures Ammoniak hinzugesetzt werde. Denn bei grossem Ueberschusse von freier Essigsäure könnte andernfalls ein Theil der Mineralsäure frei werden, die das phosphorsaure Uranoxydammoniak lösen würde. Hierauf fügt man Essigsäure in reichlichem Ueberschusse hinzu.

Die so behandelte Flüssigkeit enthält, falls Alkalien, Kalk, Baryt und Talkerde zugegen sind, alle Salze in klarer Lösung und, wenn Eisen zugegen ist, einen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Ist Thonerde zugegen, so ist ein Theil derselben gelöst, ein Theil ungelöst.

Die Flüssigkeit wird nun, ganz gleichgültig, ob ein Niederschlag vorhanden ist oder nicht, mit essigsaurem Uranoxyd versetzt. Ist Thonerde oder Eisen zugegen, so muss der Zusatz von Essigsäure sehr gross sein. Man kocht die Flüssigkeit oder digerirt längere Zeit, alle Basen gehen in Lösung, die farblos ist oder bräunlich-blutroth wenn sie Eisen enthält.

Ist die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag erzeugt wird, sehr verdünnt oder erhält man überhaupt nur eine geringe Menge Niederschlag, so setzt sich derselbe sehr gut ab. Kann man 12—24 Stunden lang ruhig stehen lassen, so lässt sich die gelbe Flüssigkeit sehr vollkommen decantiren oder mittels eines Hebers abziehen. Bei Gegenwart einiger Salze aber, besonders bei Gegenwart von essigsaurem Kali, setzt sich der Niederschlag schwer ab, und da er ausnehmend fein ist, so verstopft er die Filter. Dieses findet überhaupt leicht statt, wenn man den Niederschlag in Quantitäten erhält, die an Gewicht mehr als 1 Grm. ausmachen.

B. *Behandlung des Niederschlags, um ihn filtrirbar zu machen.* Man dampft die Flüssigkeit, in der der Niederschlag erzeugt ist, zuerst auf dem Sandbade oder über der kleinsten Flamme einer Spirituslampe ab, wobei man in letzterem Falle ein grosses Stück Drahtgaze, unter die Schale legt und zuletzt im Wasserbade zur vollständigsten Trockne.

Hierauf übergiesst man den Rückstand mit starker Essigsäure, lässt die Schale eine Zeit lang auf dem Sandbade stehen, giesst dann etwas Wasser dazu, erhitzt bis fast zum Sieden und digerirt eine Zeit lang.

Den Inhalt der Schale giesst man dann in ein Digerirglas mit abgesprengter und schräg gegen die Längenachse des Halses abgeschliffener Mündung. Solche Gläser muss man für Bestimmungen, die so häufig vorkommen, in hinreichender Anzahl vorräthig haben. Man spült nun den Niederschlag vollständig in dieses Gefäss. Auf dem Boden der Schalen hat sich oft ein Hauch des Niederschlags sehr fest angesetzt. Diesen löst man schliesslich durch einen Tropfen Salzsäure, die man von Neuem durch Ammoniak sättigt. Man spült auch diesen Rest nach und füllt die Flasche bis dicht unter den tiefsten Ausschnitt ihrer schrägen Mündung. Endlich legt man ein oval geschnittenes nasses Stückchen schwedischen Filtrirpapiers über die Mündung, stülpt die Flasche über das Filter und lässt sie im Filtrirgestelle ruhig hängen. Bei dem Aufhängen der Flasche über dem Filter muss man die Mündung zuerst bis tief in die Filterspitze führen und später nach Bedürfniss die Flasche etwas höher hängen.

Auf diesem Wege geht das Auswaschen des Niederschlages leicht von Statten, während es ohne Befolgung dieser Massregel sehr langwierig, ja unmöglich werden kann. Der Niederschlag legt sich tief auf den Boden des Filters, und wenn die erste Mutterlauge vom oberen Theile des Filters abfiltrirt ist, kann man den Niederschlag aufschlämmen und vollständig auswaschen.

Enthält eine Lösung so viel Eisen, dass der grössere Theil der Phosphorsäure beim Abstumpfen der zur Lösung angewandten Mineralsäure durch Ammoniak vom Eisen gebunden wird, so dass das Eisen als wenig gefärbtes phosphorsaures Eisenoxyd oder gar durch Einmengung von Eisenoxydhydrat als brauner Niederschlag fällt, so erhält man, wenn die Lösung von essigsaurem Uranoxyd hinzugesetzt wird, den Niederschlag vom phosphorsauren Uranoxydammoniak in einer merkwürdigen Modification.

Er ist nämlich in diesem Falle sogleich dicht, schwer,

pulverförmig, wäscht sich vortrefflich, so dass man gar keine besondere Behandlung weiter mit ihm vorzunehmen braucht. Es scheint hier kein Wasser von dem Salze gebunden zu werden.

Nach vollendetem Auswaschen auf dem Filter, wozu man am besten die vielfältig-fächerförmigen nimmt, trocknet man den Niederschlag volkommen.

C. *Verbrennen des Filters.* Man stellt den Tiegel auf einen Viertelbogen Glanzpapier, bringt das Filter regelmässig hinein, zündet es im Tiegel an und lässt es so viel als möglich verglimmen. Keinenfalls darf man den Niederschlag förmlich in das Filter einwickeln. Der Tiegel muss stets reichlich gross sein, so dass die Filterkohle darin ringsum luftig vertheilt stehen bleibt, weil bei längerer Berührung mit der Filterkohle ohne gehörigen Luftzutritt nicht allein das Uranoxyd, sondern auch Phosphorsäure reducirt werden kann, so dass Phosphor verflüchtigt wird.

Wenn das Filter vollkommen verbrannt ist, lässt man den Tiegel erkalten und befeuchtet den grünlichen Inhalt mit Salpetersäure. Dabei darf keine Kohle mehr sichtbar werden. Man trocknet über der kleinsten Flamme, die man mit der grossen Spirituslampe hervorbringen kann, ein und erhitzt vorsichtig, was ganz leicht so bewerkstelligt werden kann, dass man kein Knistern hört und kein Spritzen stattfindet. Man glüht nun, bis der Inhalt im Tiegel im Centrum keinen weissen Kern mehr zeigt und durchaus gleichförmig eigelb erscheint.

Der Niederschlag zeigt nun bei wiederholtem Glühen und Wägen ein durchaus constantes Gewicht. Ich habe bei dergleichen Wägungen gefunden, dass eine Reduction zu phosphorsaurem Uranoxydul jedesmal stattfindet. Beim Uebergiessen mit Salpetersäure und geringen Erwärmen findet jedesmal eine Oxydation statt, die von selbst weiter geht, wobei dichte rothe Dämpfe entweichen.

Ich hebe hier noch besonders hervor, dass ich mich durch einen besonderen Versuch davon überzeugt habe, dass bei Einwirkung von Kohle durch das Glühen Phosphor verflüchtigt werden kann. Ein mit Stearinsäure ge-

mengter Niederschlag gab nach dem Glühen mit dem Filter einen merklichen Verlust.

Aus dem Vorstehenden ziehe ich nun die Schlüsse:

1) Das diese Bestimmung der Phosphorsäure vor den anderen bekannten Methoden den Vortheil bietet, dass der geglühte Niederschlag eine constante Zusammensetzung hat. Die Phosphorsäure macht vom Niederschlage gerade $^1/_5$ des Gewichtes aus. Das hohe Atomgewicht des Niederschlags verkleinert die Betimmungsfehler.

2) Dass die Phosphorsäure bei Gegenwart derjenigen Basen, von denen man sie gerade am häufigsten zu trennen hat, und deren Gegenwart alle bis jetzt bekannten Methoden sehr umständlich macht, ohne Weiteres durch essigsaures Uran bestimmt werden kann.

3) Dass die Methode durchgreifend eine Verbesserung des allgemeinen Ganges der Analyse bedingen muss, sobald man eine exacte Trennung des Uranoxyds vom Eisen und der Thonerde ermittelt, weil man durch dieselbe von vorn herein die Phosphorsäure aus der Analyse ganz entfernen kann.

Denn nach Entfernung der Phosphorsäure fällt durch kohlensäurefreies Ammoniak in den meisten Fällen der Analyse nur Eisenoxyd, Thonerde und der Ueberschuss von hinzugesetztem Uranoxyd. Man erhält folglich keine Spaltung in den Mengen der dabei vorhandenen Kalk- und Talkerde etc. mehr. Die Analyse muss also viel einfacher werden.

Schon jetzt gewährt die Bestimmung bei Analysen von Aschen, Mineralen etc. Erleichterungen, wenn man nur die Bestandtheile derselben nicht alle in einem und demselben Quantum bestimmt. Die jetzt so vortrefflichen Hülfsmittel der verbesserten Instrumente lassen solche zu.

Füllt man die Mohr'sche Quetschhahnpipette zu 100 Graden mit der Lösung von 2 Grm. Asche und verwendet zur Bestimmung z. B. des Kalkes und der Talkerde einen abgelassenen, abgelesenen Theil, einen zweiten zur Bestimmung der Phosphorsäure und so fort, so lässt der Erfolg des Strebens nach grösserer Raschheit in der Ausführung von Analysen wenig zu wünschen übrig.

Die Folge wird mir Gelegenheit bieten, in dieser Hinsicht weitere Erfahrungen zu machen. Hinsichtlich der Untersuchung von Harn will ich indessen hier vorläufig schon Einiges mittheilen, was benutzt werden kann, wenn es Physiologen und Pathalogen darum zu thun ist, in Flüssigkeiten des Organismus nur den phosphorsauren Kalk zu bestimmen.

Fällt man einen mit Ammoniaksalzen versetzten Harn direct mit essigsaurem Uranoxyd, so erhält man allerdings sogleich den beabsichtigten Niederschlag, derselbe setzt sich sogar vortrefflich ab, aber dennoch ist er so schleimig, dass er sich gar nicht auswaschen lässt. Ueberdies enthält er organische Substanz beigemengt, so dass er eine schmutzige Farbe annimmt. Das Eindunsten nützt hier wenig, weil der Harnrückstand zuletzt sehr dick und syrupartig wird.

Hier kann man aber genaue Resultate erhalten, wenn man den Harn, von dem man etwa 80—100 Cub.-Cent. anwendet, zuerst mit einem Ueberschusse von Chlormagnesium oder Bittersalz und Salmiak versetzt und dann durch Zusatz von Ammoniak die Phosphorsäure gebunden an Eisen und die Erden des Harns fällt. Diesen Niederschlag wäscht man gar nicht, man verbrennt ihn ohne Weiteres nach dem Trocknen mit Zusatz von salpetersaurem Natron oder salpetersaurem Ammoniak, löst den Rückstand in Salzsäure und bestimmt nun in der so erhaltenen und von allen organischen Stoffen befreiten Lösung die Phosphorsäure. Wie man sieht, schliesst dieses Verfahren die Bestimmung des Kalkes durch Oxalsäure nicht aus, und da es in vielen Krankheitsfällen genügt, den Kalk- und Phosphorsäuregehalt zu kennen, so, glaube ich, kann das hiermit beschriebene Verfahren brauchbar werden.

Wahrscheinlich aber kann man noch viel einfacher verfahren. Setzt man nämlich zu einem Harne Salzsäure und Essigsäure und dann eine hinreichende Menge der Lösung von essigsaurem Uranoxyd, wirft Zinkblechschnitte hinein, erhitzt, bis das Zink lebhaft angegriffen wird, entfernt dann vom Feuer und lässt stehen, bis das Zink nicht mehr lebhaft braust, bis also die Salzsäure gesättigt ist,

die Flüssigkeit aber durch Essigsäure noch sauer ist, so ist alle Phosphorsäure in Verbindung mit Uranoxydul oder vielleicht Uranoxydoxydul niedergefallen. Dieser Niederschlag ist dicht und schwer, grün und lässt sich gut auswaschen. Man behandelt ihn mit Salpetersäure, bis alles Uran wieder zu Oxyd oxydirt ist, und verfährt dann, wie früher angegeben, um die Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd zu erhalten.

Schliesslich sei hier nun noch erwähnt, dass im Laufe dieser Arbeit in dem mir seit einiger Zeit anvertrauten Laboratorio der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Möckern bereits einige Versuche über das Verhalten der Uranoxydulsalze zu Phosphorsäure angestellt worden sind.

Herr Arendt hat unter Anderem bei einer Behandlung des in verdünnter Salzsäure sehr unlöslichen phosphorsauren Uranoxyduls selbstständig gefunden, dass das phosphorsaure Uranoxydul sich durch die Lösung von Uebermangansäure zu phosphorsaurem Uranoxyd oxydiren lässt, was vielleicht zu einer Titrirmethode für Phosphorsäure dienen kann.

Andererseits habe ich, wie bereits oben beim Harne angegeben ist, beobachtet, dass in der Lösung von phosphorsaurem Uranoxyd in Salzsäure das Uranoxydsalz durch Zink zu phosphorsaurem Salze eines niederen Oxyds, sei es Oxydul oder Oxydoxydul, reducirt wird, das herausfällt.

Es hat sich hierbei ergeben, dass das Uranoxydul, so wie dieses ja auch schon aus den Arbeiten von Rammelsberg, Peligot u. A. hervorgeht, sehr hervorragende Eigenschaften hat. So scheint es mit Ammoniak auch Verbindungen einzugehen, welche in die merkwürdige Reihe der Metallammoniake (Kobaltiak etc.) gehören.

Ich habe schon hervorgehoben, wie viel darauf ankommt, nun noch eine gute Trennungsmethode für die Gemenge von Thonerde, Eisenoxyd und Uranoxyd zu ermitteln, welche man bei Anwendung meiner Phosphorsäurescheidung erhalten wird, wenn man die Phosphorsäure von vorn herein aus der Analyse von Körpern, die zugleich Eisen und Thonerde enthalten, ausscheidet. Diese Aufgabe

bearbeite ich bereits mit Herrn Arendt gemeinschaftlich. Schon nach den ersten Versuchen, die wir angestellt haben, scheint es, dass diese Trennung auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden kann:

1) Durch Kochen der neutralen essigsauren Lösungen des Gemenges.

2) Durch Fällen mittels bernsteinsauren oder benzoesauren Ammoniaks aus neutraler oder selbst mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse versetzter Lösung. Das Uranoxyd wird durch die beiden organischen Säuren nicht gefällt, oder besser, die Salze des Uranoxyds mit diesen beiden Säuren sind in kohlensaurem Ammoniak löslich.

Der Erfolg der Versuche, die uns jetzt noch beschäftigen, soll seiner Zeit mitgetheilt werden.

(Möckern im October 1856.)

LVIII.
Ueber Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisen.

Von

R. Arendt und Dr. **W. Knop.**

Wenn man die Phosphorsäure mittels essigsauren Uranoxyds aus einer Lösung entfernen will, die Eisen enthält, so hat der Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxydammoniak, je nach der Menge des vorhandenen Eisens, eine verschiedene Beschaffenheit. Ist die Eisenmenge sehr gering, der Gehalt daran nicht grösser als er beispielsweise in Pflanzenaschen vorkommt, so ändert er die Beschaffenheit des Niederschlages nicht.

Ist seine Menge bedeutender, so wird der an und für sich schleimige Niederschlag dicht und schwer. Wir haben die Ursache, welche diese Modification bedingt, aufgesucht

und gefunden, dass der Niederschlag unter den angegebenen Umständen einige Procente phosphorsaures Eisen aufnimmt.

Die Eigenschaften, welche der eisenhaltige Niederschlag hat, bieten bei qualitativen Untersuchungen Vortheile. Der Niederschlag setzt sich nämlich gut ab, und unter allen Umständen, sei der Eisengehalt noch so gross, geht er bis auf ein Minimum in Lösung über, man hat also nach der Behandlung mit essigsaurem Uran eine phosphorsäurefreie Lösung, die alle Basen enthält, und aus der auf Zusatz von Ammoniak nun Uranoxyd, Eisen und Thonerde fallen. Das Hinderniss, welches die Phosphorsäure der Prüfung auf die alkalischen Erden entgegenstellt, ist damit beseitigt.

Bei quantitativen Bestimmungen dagegen würde der Vortheil, den Niederschlag direct wägen zu können, verloren gehen, man müsste in diesem Falle den Eisengehalt desselben noch besonders bestimmen.

Versuche aber, die wir mit Uranoxydul angestellt haben, scheinen auch über die Schwierigkeiten, welche durch die Gegenwart von viel Eisen eintreten, hinwegzuführen. Fügt man zu einer Auflösung von geglühtem phosphorsauren Uranoxyd in Salzsäure eine dem Uran ungefähr gleiche Menge Eisen, setzt dann noch Essigsäure und essigsaures Uranoxyd dazu, erhitzt bis zum Kochen und stellt Zinkblech hinein, lässt dann noch einige Zeit auf der Lampe und nachher einige Stunden kalt stehen, so sättigt sich die Salzsäure durch Zink, während die Essigsäure frei bleibt. Die Flüssigkeit erfüllt sich mit einer Gallerte von phosphorsaurem Uranoxydul, die sich sehr leicht auswaschen lässt. Das Eisen geht ins Waschwasser über, das keine Phosphorsäure enthält, während der ausgewaschene Niederschlag frei von Eisen ist.

Dasselbe erreicht man, wenn man von vorn herein Uranchlorür anwendet.

Der gelbe Niederschlag von *phosphorsaurem Uranoxyd* ist, wie in Vorhergehendem mehrfach hervorgehoben, schwerer auszuwaschen. Durch Zusatz von ein Paar Tropfen Chloroform uud kurzes Kochen verliert sich dieser Uebelstand

sogleich vollständig. Doch wissen wir noch nicht, ob die Zusammensetzung sich dadurch nicht ändert.

Eine weitere Ausarbeitung der hiermit angedeuteten Methoden der Phosphorsäurebestimmungen behalten wir uns vor.

LIX.
Ueber Ultramarin.

Mit Rücksicht auf die jüngsten Abhandlungen über diesen Farbstoff von Stölzel und Breunlin (s. dies. Journ. LXVIII, 296 u. 299) hat H. Wilkens (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 21) seine Erfahrungen und Ansichten mitgetheilt, welche Folgende sind:

Stölzel's Arbeit giebt nach dem Verf. keine Aufklärung über die Zusammensetzung des Ultramarins, besonders da er ein nach der Anfertigung gemischtes U. als Basis seiner Untersuchungen angenommen hat und Notizen über Zusätze vor oder nach dem Brennen mittheilt, die zu sehr nach roher Empirie schmecken. Mit Breunlin's Analysen stimmen des Verfs. Zahlen mehr überein, er zieht aber andere Schlüsse.

Das Ultramarin ist nach dem Verf. ein Farbstoff, der aus unwesentlichen und zufälligen Beimengungen besteht, vergesellschaftet mit einer gewissen chemischen Verbindung, die das färbende Princip ausmacht. Der Träger für letzteres ist Thon und Verdünnungsmittel des Farbmaterials ist gemahlener Gyps. Dass die zufälligen Beimengungen des U., wie Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Kali, Chlor sehr wechselnd sein können, leuchtet aus der Verschiedenheit der Zusammensetzung des Thons ein und der Verf. sieht deshalb nur diejenigen Bestandtheile für die Farbe als wesentlich an, welche durch Salzsäure aufschliessbar sind. In den Ultramarinen der verschiedensten Fabriken und verschiedener Darstellungsmethoden findet sich in der salz-

sauren Lösung stets ein constantes Verhältniss zwischen der Menge Thonerde und Natrium, während der unlösliche Rückstand in seiner Zusammensetzung sehr schwankt. Nachstehende Analysen hat der Verf. theils selbst, theils Dr. Schlenning mit dem U. verschiedener Fabriken angestellt und zwar so, dass das bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschene U. getrocknet und bei Luftausschluss geglüht (um überschüssigen Schwefel zu entfernen) und darauf theils mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, theils mit Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht wurde. Aus letzterem Antheil wurde der Gesammtgehalt der Kieselerde und des Schwefels ermittelt. aus der salzsauren Lösung der Gehalt an Thonerde, Eisen, Natron, Kalk. Die lösliche Kieselsäure wurde aus dem in Salzsäure löslichen Rückstand mittelst kohlensaurem Natron ausgekocht, nachdem zuvor der ausgeschiedene Schwefel weggebrannt war. Der Sand und Thon wurden für sich aufgeschlossen und die darin vorhandene Thonerde und Kieselsäure bestimmt. — Die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure wurde in einer besonderen Probe der salzsauren Lösung bestimmt.

Der im Schwefelwasserstoff entweichende Gehalt an Schwefel, durch Jodlösung ermittelt, betrug $^1/_5$ von dem Gesammtgehalt des Schwefels nach Abzug der Schwefelsäure.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat (1—5 von Dr. Wilkens, 6—9 von Dr. Schlenning.)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
$\ddot{Si}$	36,74	31,14	36,15	36,31	35,77	31,89	35,73	34,27	31,68
$\ddot{\bar{Al}}$	23,97	20,80	23,25	24,81	23,75	20,59	24,95	23,68	21,03
S	12,08	10,59	11,93	11,46	12,77	9,05	12,84	10,61	10,63
$\dot{Na}$	18,15	17,04	18,61	20,27	19,53	17,57	19,23	18,73	18,29
$\dddot{S}$	1,49	1,32	1,50	1,03	2,28	1,80	2,52	3,00	1,62
$\dddot{\bar{Fe}}$	1,07	1,26	0,75	0,91	0,90	3,21	0,69	0,70	0,68
$\dot{Ca}$	1,17	0,73	0,39	0,50	0,37	0,30	0,77	0,35	0,23
Rückst.	4,73	17,57	6,13	3,82	2,84	15,23	3,83	8,91	14,56

nach Abzug von Rückstand, $\dot{Ca}$, $\dddot{\bar{Fe}}$, $\dddot{S}$ bleibt in 100 Th.

$\dddot{Si}$	40,25	39,39	40.19	39,10	38,95	40,31	38,52	39,24	38,81
$\bar{\dddot{Al}}$	26,62	26,40	25,85	26,72	25,87	26,03	26,90	27,12	25,76
S	13,42	12,69	13,27	12,35	13,91	11,45	13,85	12,15	13,02
$\dot{Na}$	19,89	21,52	20,69	21,83	21,27	22,21	20,73	21,45	22,41

Erwägt man, dass der unlösliche Rückstand etwas lösliche Kieselerde enthalten kann, so lässt sich nach dem Verf. allenfalls eine Formel für den Betrag der vier Hauptbestandtheile berechnen und diese ist 2. $\bar{\dddot{Al}}\dddot{Si} + \bar{\dddot{Al}}\dddot{Si}_3 + \dot{Na}\dot{\bar{S}} + 3NaS$. Bei der Zersetzung durch Säuren wird aus $\dot{Na}\dot{\bar{S}}$, wie bekannt, S und $\ddot{S}$ und aus $\ddot{S}$ und 2HS weiter $2\dot{H}$ und 3S, also in Summa: $\dot{Na}\dot{\bar{S}}, 3NaS$ und $4HCl = 4NaCl$, 4S, HS und $3\dot{H}$.

Dass im U. $\dot{Na}\dot{\bar{S}}$ enthalten sei, schliesst der Verf. daraus, dass ein Gemenge von Thon, Glaubersalz und Kohle, im verschlossenen Tiegel geglüht und erkaltet, nicht blau ist, aber es wird, wenn beim Glühen geringer Luftzutritt gestattet wird, indem dann NaS theilweis in $\dot{Na}\dddot{S}$ übergeht. Wird bei stärkerem Luftzutritt geglüht, so wird die Farbe schwächer, weil dann mehr NaS oxydirt wird und $\dot{Na}\dot{\bar{S}}$ in $\dot{Na}\dddot{S}$ übergeht. Wenn aber U. mit Schwefel abgebrannt wird, so schützt nach dem Verf. der brennende Schwefel das Schwefelnatrium vor Oxydation, indem die schweflige Säure mit dem überschüssigen Schwefel unterschweflige Säure bildet (?).

So wie Schwefel ein unersetzlicher Bestandtheil des U. ist, so ist es auch Natrium und man kann mittelst Kali Kalk und Magnesia kein U. darstellen.

Das grüne U., welches dem blauen stets vorangeht, hält der Verf. wahrscheinlich für eine reine Schwefelnatriumverbindung. Rothes U., von dem Stölzel spricht, hat der Verf. noch nie beobachtet, ausser wenn es durch Oxydation zerstört und durch Eisenoxyd roth geworden war.

Obwohl die Resultate der Analysen des Verfs. mit denen Breunlin's bis auf den Gehalt an Thonerde ziemlich gut übereinstimmen und beide auch über wesentliche und unwesentliche Bestandtheile des U. einerlei Meinung sind, so stimmt doch der Verf. darin nicht Breunlin bei,

dass die blaue Farbe durch NaS_5 und die grüne durch NaS_2 erzeugt werde, sondern er hält die Anwesenheit des $Na\text{-}\ddot{S}$ zur Entstehung der blauen Farbe für unerlässlich und auch im Einklang stehend mit dem Verhalten des U. gegen Hitze und Luft. Die analytischen Resultate können darüber natürlich nicht entscheiden, da 1 Atom Sauerstoff, für Schwefel und Natrium hinzukommend, nicht mehr als $1^1/_3$ p. C. ausmacht. Aber das Verhalten des grünen U. in der Wärme zeigt, dass es mit Schwefel gemengt schon wenig über 100° in blaues übergeht, bei hoher Temperatur, bei welcher die unterschweflige Säure zerstört werden würde, nicht leicht, wenigstens nicht in reines Blau. Beim Erhitzen mit Salpeter und Soda wird blaues U. anfangs grün, weil nach dem Verf. zuerst das $\dot{N}a\text{-}\ddot{S}$ oxydirt wird. Auch Kohle bewirkt die Ueberführung in grünes, indem aus $\dot{N}a\text{-}\ddot{S}$ Schwefelmetall wird. Der Uebergang des grünen U. in blaues beim Erhitzen an der Luft findet bei so geringer Temperatur statt, dass dieses nicht mit Breunlin einer Einwirkung der Kieselsäure des Silicats auf das NaS_2 zugeschrieben werden kann. Dafür spricht auch der Versuch Breunlin's, dass Nephelin, mit Natriumpolysulphuret stark geglüht, nur grünes U. liefert. Am entscheidensten ist aber auch die Thatsache, dass grünes U. bei Abschluss der Luft mit Schwefel erhitzt, nie blau wird, was doch der Fall sein müsste, wenn NaS_5 die Ursache der blauen Farbe wäre.

LX.
Ueber die Platinbasen.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der sogen. Platinbasen herrschen bekanntlich noch abweichende Ansichten und während Gerhardt die bis jetzt untersuchten auf vier Substitutionsproducte des Ammoniaks zurückzuführen suchte, hat Claus dieselben als Verbindungen des

Platinchlorürs, Platinoxyduls, Platinchlorids und Platinoxyds mit 1 oder 2 Aeq. Ammoniak betrachtet. Nicht einverstanden mit Beider Anschauungsweise hat Dr. Chr. Grimm (Ann. d. Chem. n. Pharm. XCIX, 67) andere Formeln vorgeschlagen, gestützt auf das Verhalten einiger Salze dieser Basen, welches bisher nicht ganz richtig erforscht war.

Die Basis in den Gros'schen Salzen besteht, mit Haloïden verbunden, aus $PtClN_2H_6$, mit Sauerstoffsalzen aus $PtClN_2H_6O$. Gerhardt betrachtet darin als Basis $N_2H_4pt_2$, in welcher Formel pt das halbe Atomgewicht des Platins bedeutet. Die schwefelsaure Verbindung dieser Base ist nach Gros = $PtClN_2H_6O\dddot{S}$, nach Gerhardt aber verdoppelt = $\left.\begin{matrix} SO_4H_2, N_2H_4pt_2 \\ 2HCl, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$

Die letztere Annahme fand ihre Stütze in der Angabe Gros', dass im schwefelsauren Salz weder das Chlor durch Silbersalz noch die Schwefelsäure durch Barytsalz angezeigt werden, man also in der Formel sowohl $\dot{H}\dddot{S}$ als HCl gleichwerthig setzen konnte. Diese Angabe von Gros ist aber nach dem Verf. nicht richtig, sondern Barytsalze fällen sogleich alle Schwefelsäure aus, während Silbersalze allerdings nicht das Chlor anzeigen. Es folgt also daraus, dass das Chlor in dieser Base eine andere Stellung einnimmt, als sonst in den Haloidsalzen und dieses wird noch bestätigt durch das Verhalten des Chlorürs der Gros'schen Base, $PtClN_2H_6Cl$, aus welcher salpetersaures Silberoxyd zuerst nur die Hälfte, nach längerem Kochen erst das ganze Chlor ausfällt. Analog verhält sich die Verbindung dieses Chlorürs mit Platinchlorid, aus welcher Silbersalz in der Kälte $^3/_4$ des Chlorgehalts ausfällt.

Um diesem Verhalten Rechnung zu tragen und auch die übrigen Platinbasen einem consequenten Schema einzuverleiben, schlägt der Verf. vor, mit Kolbe sämmtliche Platinbasen und auch die analogen Quecksilber-, Kupfer- und Palladiumbasen als Ammoniumbasen zu betrachten, in denen ein Theil der 4 Aeq. Wasserstoff durch verschiedene Körper ersetzt ist. Darnach erhält man folgende Basen mit den neuen beigefügten Namen:

1. Platinammonium $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}N$ = Gerhardt's Platosammin $+ H$ = Radical von Reiset's zweiter Base.

2. Oxyplatammonium $\left.\begin{matrix}PtO\\H_3\end{matrix}\right\}N$ = G.'s Platinammin + $2\dot{H}$ = R.'s zweiter Base.

3. Chlorplatammonium $\left.\begin{matrix}PtCl\\H_3\end{matrix}\right\}N$ = G.'s Platinammin $+ H + HCl$.

4. Ammon-Platammonium $\left.\begin{matrix}NH_4\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\}N$ = G.'s Diplatosammin $+ H$ = Radikal R.'s erster Base.

5. Ammon-Oxyplatammonium $\left.\begin{matrix}NH_4\\PtO\\H_2\end{matrix}\right\}N$ = G.'s Diplatinammin $+ H + \dot{H}$ = R.'s erster Base.

6. Ammon-Chlorplatammonium $\left.\begin{matrix}NH_4\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}N$ = G.'s Diplatinammin $+ H + HCl$ = Radikal von Gros und Raëwsky.

Demnach sind die Salze Raëwsky's Doppelverbindungen von Ammon-Chlorplatammonium- und Ammon-Oxyplatammonium-Salzen, und damit stimmen die Zahlen nach Raëwsky's Analysen besser überein, als die von Gerhardt umgerechneten Zahlen. So bestünde z. B. Raëwsky's salpetersaures Salz aus:

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NO\ddot{N} + \left.\begin{matrix}NH_4\\PtO\\H_2\end{matrix}\right\}NO\ddot{N} + \dot{H}.$$

(Man muss aber dann zugestehen, dass Raëwsky's Analysen für die Zusammensetzung des wasserhaltigen Salzes 1 At. H zu wenig oder für das wasserfreie Salz 1 At. O zu viel ausgeben. D. Red.)

Unter den Versuchen, die der Verf. anstellte, heben wir diejenigen hervor, welche eine Bereicherung der bisherigen Thatsachen über die Platinbasen liefern.

Wenn Ammon-Chlorplatammoniumchlorür $\left.\begin{matrix}NH_4\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$ nach Reiset's*) Verfahren durch Einleiten von Chlor in siedendes Ammon-Platammoniumchlorür $\left.\begin{matrix}NH_4\\Pt\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$ dargestellt wird, so erzeugt ein Ueberschuss von Chlor, der auf das schon ausgeschiedene gelbe Salz einwirkt, eine rothe Färbung und es bildet sich das von Reiset früher auf anderem Wege (s. dies. Journ. XXXIII, pag. 332) dargestellte Doppelsalz mit Platinchlorid

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NCl+PtCl_2,$$

welches sich beim Eindampfen der rothen Lösung in gelben glänzenden Krystallflittern absetzt**). Aus diesem Salz fällt salpetersaures Silberoxyd nach kurzem Kochen nur $^3/_4$ des Chlors aus. Das bei dieser Operation von Gerhardt erhaltene Doppelsalz

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NO\ddot{N}+\left.\begin{matrix}NH_4\\PtO\\H_2\end{matrix}\right\}NO\ddot{N}+\dot{H}$$

bekam der Verf. nicht.

Wird die vorige Verbindung bis zur beginnenden Entwicklung von Salmiakdämpfen erhitzt, so entsteht bekanntlich nach Peyrone ein gelbes Salz, $PtClNH_3$, des Verf. Platammoniumchlorür $\left.\begin{matrix}Pt\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, und wenn dieses in siedendem Wasser mit Chlor behandelt wird, so bildet sich nach dem Verf. Chlorplatammoniumchlorür $\left.\begin{matrix}PtCl\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, dessen

---

*) Soll wohl heissen Raëwsky's. S. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, p. 322.

**) Der Verf. muss sich hierbei geirrt haben. In Reiset's Abhandlungen finden sich nur zwei Doppelsalze mit Platinchlorid angeführt, von denen das eine $2.(N_2H_6PtCl)+PtCl_2$ 58,46 p. C., das andere $N_2H_6PtCl+PtCl_2$ 58,21 p. C. Platin enthält, während das obige des Verf. 51,5 p. C. Platin enthält. Das Reiset'sche erstere Salz ist grün, das zweite roth.

Eigenschaften schon von Gerhardt beschrieben sind. Nur fand der Verf., dass es keineswegs unlöslich sei in kaltem Wasser, und in siedendem sich leichter löst, als Ammon-Chlorplatammoniumchlorür. Die Analyse gab für dasselbe die von der Rechnung verlangten Zahlen, aber bei diesem Salze tritt eine Anomalie in der Ausfällung des Chlors ein. Nach der Theorie des Verf. sollte nämlich nur die Hälfte des Chlors durch Silbersalz in der Kälte ausgefällt werden, aber es wird beinahe das Ganze ausgefällt. Dies erklärt sich der Verf., dem entgegengesetzten Verhalten beim Ammon-Chlorplatammoniumchlorür gegenüber so: dass letzteres Salz das innerhalb des Radikals stehende Atom Chlor doch noch in einer engeren Verbindung, nämlich $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}PtCl\\H_3\end{matrix}\right\}N\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, enthalte, während das erstere Salz sein Chloratom nur als einfaches Ersatzglied für 1 Aeq. H in einem platinhaltigen Chlorammonium $\left.\begin{matrix}PtCl\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$ besitze.

Dass im schwefelsauren und salpetersauren Salz der Gros'schen Platinbase das Chlor innerhalb des Radikals stehe, bestätigt ihre Nichtfällbarkeit durch Silbersalze, während die Schwefelsäure sogleich angezeigt wird. Daher diese Salze aus $\left.\begin{matrix}NH_4\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NO\overset{\therefore}{\ddot{N}}$ und $\left.\begin{matrix}NH_4\\PtCl\\H_2\end{matrix}\right\}NO\dddot{S}$ bestehen, sie sind schwefelsaures und salpetersaures Ammon-Chlorplatammoniumoxyd. Wenn die Krystalle des schwefelsauren Salzes mit Schwefelsäure erhitzt werden, färben sie sich roth, werden beim Abkühlen aber wieder weiss. Worauf dies beruht, hat der Verf. nicht ergründet.

Die beiden von Gerhardt angeführten Salze, welche aus saurem schwefelsauren und zweifach salpetersaurem Oxyplatammoniumoxyd, $\left.\begin{matrix}PtO\\H_3\end{matrix}\right\}NO\dddot{S}_2$ und $\left.\begin{matrix}PtO\\H_3\end{matrix}\right\}NO\overset{\therefore}{\ddot{N}}_2$ bestehen sollen, hat der Verf nicht erhalten können, denn bei der Behandlung der Base mit etwas mehr als 2 Aeq. Schwefelsäure und nachher mit Alkohol schied sich ein Salz aus, welches weniger als 2 At. Schwefelsäure, aber mehr als 1 At. enthielt und schweflige Säure vielleicht im Ra-

dikal enthielt, wenigstens scheidet sich nach der ersten Fällung durch Barytsalz im Filtrat nach einiger Zeit wieder $\dot{B}a\dddot{\bar{S}}$ aus.

Die Verwerfung von Gerhardt's Ansicht über die Zusammensetzung der Platinbasen motivirt der Verf. durch die anomale Spaltung der Atomgewichte des Platins, vermöge deren $\frac{1}{2}$ At. Platin 1 Aeq. H ersetzen soll. Die Ansicht Claus' über die Verbindung von passivem Ammoniak mit Oxyden oder Chlorverbindungen des Platins hält der Verf. hauptsächlich deshalb für unstatthaft, weil es noch nicht gelungen sei, durch Behandlung des Platinchlorids mit Ammoniak den Platinbasen analoge Verbindungen darzustellen. (Letzteres giebt jedoch Claus selbst an. S. Berzelius Jahresber. XXVI, 180. D. Red.)

LXI.

Ueber die Einwirkung von Zinnchlorid auf Stärke bei gewöhnlicher Temperatur.

Von

Heinrich v. Payr,

Stipendisten am Universitäts-Laboratorium zu Prag.

(A. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. W. Bd. XXI.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Rochleder, der die Beobachtung machte, dass bei mikroskopischen Durchschnitten von Rosskastanien die Stärke nach Betupfen mit Zinnchlorid verschwand, habe ich die Veränderung, welche Zinnchlorid auf die Stärke bei gewöhnlicher Temperatur ausübt, näher zu erforschen versucht.

Stärke mit Zinnchloridlösung in einer Reibschale gemischt, löst sich mit Zurücklassung eines ganz geringen Rückstandes auf. Die Lösung wird von dem kleisterartigen Rückstand abgegossen und filtrirt, was sehr langsam

von Statten geht. Das Filtrat mit wasserfreiem Weingeist vermischt, giebt einen reichlichen, blendend weissen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit wasserfreiem Weingeist ausgewaschen wurde.

Das Salz wurde, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse verwendet.

0,316 Salz gaben 0,272 Kohlensäure und 0,121 Wasser.
0,369 „ „ 0,314 „ „ 0,1385 „
0,512 „ „ 0,198 Zinnoxyd.
0,307 „ „ 0,119 „

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefunden.	
				I.	II.
60 Aeq.	Kohlenstoff	360	23,43	23,41	23,20
64 „	Wasserstoff	64	4,16	4,11	4,16
64 „	Sauerstoff	512	33,36	33,81	33,97
8 „	Zinnoxyd	599,344	39,04	38,67	38,50
		1535,344	100,00	100,00	100,00

Wird dieses Zinnsalz mit Wasser zerrieben und in das Wasser ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, so entsteht eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit, die von dem gelben Schwefelzinn abfiltrirt wird und im Vacuo über Schwefelsäure zu einer weissen, amorphen, zerreiblichen Masse eintrocknet, die folgende Zusammensetzung zeigte:

0,222 Substanz gaben 0,333 Kohlensäure und 0,134 Wasser,

oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
24 Aeq.	Kohlenstoff	144	41,02	40,90
23 „	Wasserstoff	23	6,55	5,67
23 „	Sauerstoff	184	52,43	52,43
		351	100,00	100,00

Als Stärke mit Zinnchloridlösung bei 100° behandelt wurde, entstand anfangs ein Kleister, der sich dann löste, durch Alkohol wurde ein Salz, ganz ähnlich dem oben erwähnten Zinnsalze, gefällt, dessen Zusammensetzung bei 100° getrocknet folgende war:

0,3148 Substanz gaben 0,1795 Kohlens. und 0,087 Wasser.
0,4513 „ „ 0,2555 „ „ 0,1245 „
0,4388 „ lieferten 0,2505 Zinnoxyd.

Diese Zahlen geben folgende procentische Zusammensetzung:

				Berechn.	Gefunden.	
					I.	II.
24	Aeq.	Kohlenstoff	144	15,64	15,56	15,44
28	„	Wasserstoff	28	3,04	3,05	3,30
28	„	Sauerstoff	224	24,34	24,31	24,18
7	„	Zinnoxyd	524,426	56,98	57,08	57,08
			920,426	100,00	100,00	100,00

Bei der Behandlung der Stärke mit Zinnchloridlösung in der Wärme beträgt der Niederschlag, den Alkohol in der Lösung hervorbringt, kaum den 12. Theil von der Quantität Zinnsalz, die Alkohol aus einer kalt bereiteten Lösung von Stärke in Zinnchlorid fällt.

Das Kohlehydrat $C_{24}H_{23}O_{23}$, das aus dem kalt bereiteten Zinnsalze abgeschieden wurde, ist keine Stärke, denn es löst sich im Wasser leicht auf, färbt sich mit Jod nicht blau. Es ist kein Dextrin und kein Zucker, geht aber durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Zucker über. Es steht seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach zwischen Zucker und Dextrin, oder Gummi und Zucker in der Mitte.

$$C_{24}H_{23}O_{23} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{12}H_{11}O_{11}.$$

Es entsteht wie der Zucker aus der Stärke durch Aufnahme der Elemente des Wassers; die Bildung geht aber schnell, fast augenblicklich und ohne Wärmeanwendung vor sich. Der Körper ist indifferent und daher sind Salze von constanter Zusammensetzung von ihm nicht wohl zu erhalten, und zur Bestimmung des Atomgewichtes nicht von entscheidendem Werthe.

LXII.
Fossiles Harz von Brandeisl bei Schlan in Böhmen.

Von

Theodor Laurentz
aus St. Petersburg.

(Aus d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. W. Bd. XXI.)

Das Harz, dessen Analyse ich hier mittheile, wurde mir von Herrn Prof. Reuss mitgetheilt. Die näheren Angaben über sein Vorkommen und die weiteren geognostischen Verhältnisse, welche ich ebenfalls Herrn Professer Reuss verdanke, lasse ich zum Schlusse folgen. Die Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Herrn Prof. Rochleder ausgeführt.

Das zu feinem Pulver zerriebene Harz, längere Zeit mit Aether in der Wärme digerirt, löst sich in dieser Flüssigkeit nur zum Theil auf. Die braune ätherische Lösung wurde von dem in Aether unlöslichen Theile abfiltrirt. Das Ungelöste bildet ein schwarzes Pulver, das über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es hinterlässt beim Verbrennen Asche, die aus Eisenoxyd, Kalk, Schwefelsäure und Kieselsäure besteht.

Die Menge der Asche wurde bestimmt. Zwei Bestimmungen gaben folgende Aschenmengen:

0,1175 Harz gaben 0,013 Asche oder 11,063 p. C.

0,1535 Harz gaben 0,017 Asche oder 11,074 p. C.

Das Harz wurde mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt.

I. 0,332 Substanz (nach Abzug der Asche) gaben 0,920 Kohlensäure und 0,186 Wasser.

II. 0,303 Substanz (gleichfalls aschenfrei berechnet) gaben 0,838 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

In 100 Theilen:

I.	II.
75,301	75,247
6,204	6,171
18,495	18,582
100,000	100,000

Die Formel $C_{80}H_{38}O_{15}$ würde 75,23 p. C. C und 5,95 p. C. H erfordern. Da das Harz in allen Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung löslich ist, so ist es nicht möglich gewesen, irgend eine Verbindung darzustellen, aus der sich das Atomgewicht bestimmen liesse. Die eben gegebene Formel drückt also nur das relative Verhältniss der Atomenanzahl des Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Sauerstoffes aus. Da das in Aether lösliche Harz ein Multiplum von 40 an Kohlenstoff-Atomen enthält, wurde die Formel hier auf 80 Kohlenstoff-Aequivalente berechnet.

Die oben erwähnte ätherische Lösung wurde der Destillation unterworfen, die unterbrochen wurde, als die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war. Es fiel aus der Lösung ein braunes Pulver zu Boden, welches zur Vertreibung des Aethers im Wasserbade erhitzt wurde, wobei seine dunkelbraune in eine lichtbraune Farbe überging. Dieses Harz lässt sich nicht bei 100° C. an der Luft trocknen, es nimmt dabei fortwährend und rasch Sauerstoff auf. Es wurde daher das gepulverte Harz über Schwefelsäure getrocknet.

Mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt gab es folgendes Resultat:

I. 0,148 Substanz gaben 0,4425 Kohlensäure und 0,1165 Wasser.

II. 0,165 Substanz gaben 0,4930 Kohlensäure und 0,1290 Wasser.

Asche blieb nach dem Verbrennen des Harzes nicht zurück.

Diese Zahlen entsprechen folgender Formel und procentischer Zusammensetzung:

		Berechn.	Gefunden.	
			I.	II.
C_{80}	480	81,77	81,49	81,45
H_{51}	51	8,68	8,74	8,68
O_7	56	9,55	9,77	9,87
	587	100,00	100,00	100,00

$$C_{80}H_{51}O_7 = 2.(C_{40}H_{25}O_3) + HO.$$

Durch längeres Liegen in fein gepulvertem Zustande nimmt dieses Harz, ähnlich wie dies beim Copalharz der Fall ist, Sauerstoff auf und wird dadurch zum Theil in Alkohol löslich.

Eine Lösung dieses Harzes in 40gradigem Weingeist wurde zuerst mit essigsaurer Kupferoxydlösung, dann mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch ein braunes, flockiges Salz gefällt wurde, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zusammensetzung zeigte:

0,0545 Substanz gaben 0,002 CuO oder 3,667 p. C.

0,1275 Substanz gaben 0,338 Kohlensäure und 0,0975 Wasser.

Dies entspricht folgender Formel:

		Berechn.	Gefund.
C_{120}	720	72,31	72,30
H_{84}	84	8,44	8,49
O_{19}	152	15,27	15,60
CuO	39,70	3,98	3,61
	995,70	100,00	100,00

$$C_{120}H_{84}O_{19} = 3(C_{40}H_{28}O_6) + O$$
$$C_{40}H_{28}O_6 = C_{40}H_{25}O_3 + 3HO.$$

Bei dem Lösen in Alkohol und Verdunsten ist keine Oxydation eingetreten, sondern beim Liegen an der Luft, wie sich aus dem Umstande ergiebt, dass das ursprüngliche Harz an Weingeist nichts abgiebt.

Der Theil, welcher sich in Weingeist nicht gelöst hatte, wurde über Schwefelsäure getrocknet, ebenfalls analysirt.

0,267 Substanz gaben 0,7900 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

		Berechn.	Gef.
C_{40}	240	80,81	80,524
H_{25}	25	8,42	8,464
O_4	32	10,77	11,012
	297	100,00	100,00

Dem Harze gegenüber, woraus dieser Körper entstanden ist, hat hier eine einfache Substitution des Wasserstoffes durch Sauerstoff stattgefunden.

$2(C_{40}H_{25}O_4) = C_{80}H_{50}O_8$. Das ursprüngliche Harz ist der Formel $C_{80}H_{51}O_7$ entsprechend zusammengesetzt. Es ist aber $C_{80}H_{51}O_7 - H + O = C_{80}H_{50}O_8$ oder $2.(C_{40}H_{25}O_4)$.

Leitet man die Zusammensetzung des Harzes von einem dem Terpenthinöl isomeren Oele ab, so zeigt sich, dass eine bedeutende Quantität von Sauerstoff aufgenommen und mit einem Theile des Wasserstoffes als Wasser ausgetreten sei. $C_{80}H_{51}O_7$ entsteht aus $C_{80}H_{64}$, wenn 13 Aequiv. Wasserstoff als Wasser ausgeschieden und 7 Aeq. Sauerstoff aufgenommen werden. Wahrscheinlich ist der Vorgang der, dass $C_{40}H_{32}$ von den 32 Wasserstoff-Aequivalenten vier verliert und zwei Sauerstoff-Atome aufnimmt, wodurch $C_{40}H_{28}O_2$ entsteht, das durch weitere Oxydation beim Liegen an der Luft in $C_{40}H_{28}O_3$ übergeht. Dieses Harz enthält halb so viel Sauerstoff auf dieselbe Kohlen- und Wasserstoffmenge, wie das Harz, welches Prof. Rochleder analysirte (Melanchym) und der Formel $C_{40}H_{28}O_6$ entsprechend zusammengesetzt fand.

Das untersuchte Harz wurde, wie oben erwähnt ist, in der Steinkohle von Brandeisl bei Schlan in Böhmen gefunden. Die Kohle bildet dort vier in bedeutenden Abständen über einander liegende Flötze, deren mächtigstes (6 Klafter) in einer Tiefe von 122 Klaftern erbohrt wurde. Es ist eine feste, schwarze Schieferkohle, deren zum Theil stark pechartig glänzende Schichten mit dünnen Lagen abfärbenden faserigen Anthracites wechseln. Einzelne Schichten zeigen auf dem Querbruche ganz eigenthümliche Absonderungsverhältnisse, nämlich mehr weniger gedrängte, vollkommen kreisrunde und glatte, stark glänzende, sehr schwach vertiefte, oben ebene Flächen von 3''' bis zu 10''' Durchmesser (Augenkohle). Auf den Schichtungs- und Kluftflächen ist die Kohle häufig mit

dünnen Häutchen oder auch etwas dickeren Rinden oder vereinzelten krystallinischen Häufchen von Pyrit überzogen. Weit seltener sind dünne Blättchen von Bleiglanz, sehr häufig dagegen, besonders auf den Querklüften, dünne Lagen einer weissen kaolinartigen Substanz. In der Kohle selbst bildet endlich bisweilen weisser Kalkspath ziemlich grosse Drusen von stark mit einander verwachsenen Rhomboëdern.

Der Bleiglanz tritt in der vorerwähnten Form zuweilen auch auf den Schichtenablösungen des festen gelblichweissen Schieferthones auf, der das Hangende des Flötzes bildet. Nicht selten liegen in den Kohlengebilden unregelmässige Knollen dichten Sphärosiderites, die auf den Klüften oft mit vereinzelten, ziemlich grossen graulichweissen Kalkspathrhomboëdern besetzt sind. Sehr selten werden sie von dünn-tafelförmigen Krystallen bläulichen Schwerspathes $(\bar{P}r . \breve{P}r . \breve{P}r + \infty . (P + \infty) 2)$ begleitet.

Erwähnen muss ich endlich noch des eigenthümlichen Auftretens von Braunkohle, welche in der Tiefe von 109 Klaftern nesterweise in einer sehr kaolinreichen Arkose eingeschlossen angetroffen wurde. Sie ist schwärzlichbraun, hat deutliche Holztextur und ist theilweise mit dichtem Sphärosiderit imprägnirt.

Das Harz selbst (Anthracoxen Rss.) bildet bis $2^1/_2'''$ dicke, oft ziemlich ausgedehnte Lagen zwischen den Kohlenschichten, zwischen denen sie sich ganz regelmässig in paralleler Richtung fortsetzen. Es ist bräunlichschwarz, an der Oberfläche schwach demantartig glänzend, von kleinmuscheligem, in den unebenen übergehendem Bruche, spröde. Der Strich ist glanzlos, gelbbraun. Dünne Splitter scheinen mit hyacinthrother Farbe durch. Es lässt sich leicht zu einem dunkel ochergelben Pulver zerreiben. Die Härte etwas grösser als jene des Gypses, beiläufig 2,5; das spec. Gewicht = 1,181. Es schmilzt sehr leicht unter starkem Aufblähen zu einer stark glänzenden blasigen

Schlacke, die sich nur schwer einäschern lässt, und verbrennt mit gelber, stark russender Flamme und nicht unangenehmem Geruche*).

LXIII.

Ueber die Ursache der Veränderungen im Drehungsvermögen des Stärkezuckers und die wahrscheinliche Existenz zweier Modificationen der amorphen Glucose.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 19.) p. 896.)

Ich habe kürzlich nachzuweisen versucht, dass die Veränderlichkeit der Drehung des krystallisirten Stärkezuckers als eine Folge des allmählichen Uebergangs in unkrystallisirbaren Zucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, zu betrachten ist. Man bemerkt in der That, dass die Variation gegen ein schwächeres Rotationsvermögen hinstrebt und nach dessen Erreichung constant bleibt. Ferner zeigte ich, dass bei Gegenwart von Wasser die Entwässerung in der Kälte langsam, schnell dagegen bei 100° vor sich geht, wie dies bei Eisenoxydhydrat der Fall ist und dass das unmittelbar erhaltene Drehungsvermögen sehr nahe dem schwächsten Rotationsvermögen liegt.

Dubrunfaut ist bei Wiederholung meiner Versuche zu anderen Resultaten gelangt. Ich habe gesucht, die Ursache dieser Differenzen aufzufinden.

Die Versuche, welche mich zur Erklärung des sonderbaren Phänomens der mit der Zeit vor sich gehenden

---

*) Das Material zur Untersuchung verdanke ich, so wie die Notizen über die Art des Vorkommens, der Güte des Herrn Wala. d. Z. k. k. Bergmeisters zu St. Benigna bei Zbirow. Dr. Reuss.

Aenderung im Drehungsvermögen geführt haben, sind die Folgen nachstehenden Raisonnements:

1) Es kann das fortwährende Streben des Drehungsvermögens bei krystallisirtem Stärkezucker gegen eine niedrigere Grenze vielleicht einem Wasserverluste zugeschrieben werden.

2) Findet eine solche Deshydratation statt, muss dann nicht auch das Drehungsvermögen des entwässerten Stärkezuckers unveränderlich werden?

3) Wenn ein Wasserverlust stattfindet, so muss man als Divisor des Bruches $\frac{\alpha_j V}{p}$ nicht das durch die Waage bestimmte Gewicht des krystallisirten Zuckers, sondern das durch Rechnung gefundene der wasserfreien Glucose annehmen.

4) Stellt das auf diese Weise berechnete Drehungsvermögen das des Zuckers $C_{12}H_{12}O_{12}$ dar, so muss diese Zahl gleich sein mit der, welche man direct erhalten würde für das Drehungsvermögen einer zu diesem Zwecke entwässerten Glucose.

Meine Versuche rechtfertigten diese Hypothesen und da Dubrunfaut das Hauptresultat meiner Versuche bestätigt, so käme es nur darauf an, nachzuweisen, ob es möglich ist, die krystallisirte Glucose zu entwässern (ich sage nicht austrocknen), ohne sie zu schmelzen, und ob die Auflösung dieser wasserfreien Glucose ein veränderliches Rotationsvermögen besitzt. Diese Entwässerung ist aber möglich, und die Drehung des entwässerten Produkts ist veränderlich, obgleich ich das grösste Drehungsvermögen nicht erhalten konnte. Da Dubrunfaut weder die Temperatur noch die Bedingungen angegeben hat, bei welcher er den Traubenzucker trocknete, so machte ich einen Versuch, bei welchem ich folgende Resultate*) erhielt.

---

*) Ich benutzte dazu Glucose des Handels, welche durch Umkrystallisiren aus 96grädigem Alkohol gereinigt war. In jeder käuflichen Glucose, so wie in dem von mir dargestellten Stärkezucker

Ohne besondere Vorsichtsmassregeln beim Trocknen der krystallisirten, aus Stärke erhaltenen Glucose fängt dieselbe schon bei 70—80° an zu schmelzen, war sie zuvor im Vacuo getrocknet, so tritt die Schmelzung erst zwischen 90 und 100° ein. Nach mehreren misslungenen Versuchen, in der Meinung, dass der Zucker in dem durch Zerfallen der Verbindung frei gewordenen Wasser schmelze, nahm ich die Entwässerung in einem trockenen Luftstrome und in einer allmählich gesteigerten Temperatur vor, um das Wasser nach und nach zu entfernen. Unter 50° verliert der Zucker nur sein hygroskopisches Wasser, erst zwischen 55 und 60° entweicht das Hydratwasser. Wendet man 3—4 Grm. Substanz an, so muss man dieselbe während 2 Stunden bei 60° erhalten, ausserdem schmilzt der Zucker, später kann man die Temperatur auf 80, ja bis auf 100° erhöhen, ohne dass die entwässerte Substanz zum Schmelzen kommt. Nach dreistündigem Trocknen wogen 3,355 Grm. krystallisirter trockner Zucker (nicht im Vacuo getrocknet) noch 3,026 Grm., die Rechnung ergiebt 3,05 Grm.

Bei Bestimmung des Drehungsvermögens desselben auf obige Weise entwässerten Zuckers erhielt ich in zwei Versuchsreihen Folgendes:

A. Krystallisirter, zwischen 60 und 80° entwässerter Stärkezucker. Ich habe Biot's Formel benutzt:

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha_j}{l \varepsilon \delta}$$

Gewicht des entwässerten Zuckers E + 1,607 Grm. Summe der Gewichte des Wassers und des Zuckers P + E = 25,107 Grm.; Dauer der Auflösung bis zum Augenblicke der Beobachtung 25 Minuten bei t = 11°. Sechs Uhr Abends.

Resultate:

$$\varepsilon = 0{,}06401,\ \delta = 1{,}02577,\ l = 200 \text{ Millim.}$$

ist ein nicht gährungsfähiger Körper enthalten, welcher in kochendem Alkohol löslich ist und sich beim Erkalten daraus in klebriger Gestalt abscheidet. Das Drehungsvermögen dieses Produkts, welches eine Varietät des Dextrins ist, ist viel grösser, als das der krystallisirten Glucose. Ich werde darüber ausführlicher in einer Abhandlung über das Stärkemehl sprechen.

$\alpha_j = 12{,}47^0$, folglich $[\alpha]_j = 94{,}96^0$ nach Rechts für 100 Mm. Dicke.

Am folgenden Tage 8 Uhr Morgens fand ich:

$\alpha_j = 8{,}64^0$. folglich $[\alpha]_j = 65{,}79^0$ nach Rechts für 100 Mm. Dicke.

Denselben Tag um 3 Uhr Nachmittag:

$\alpha_j = 7{,}52^0$, folglich $[\alpha]_j = 57{,}26^0$ nach Rechts für 100 Mm. Dicke.

B. Zwischen 60 und 80^0 entwässerter, dann während 4 Stunden auf 100^0 erhitzter krystallisirter Stärkezucker. Er hat nichts an Gewicht verloren und ist nicht geschmolzen.

Gewicht des entwässerten Zuckers $E = 2{,}064$ Grm, $P + E = 29{,}197$ Grm. Dauer der Lösung bis zum Moment der Beobachtung 25 Minuten bei $t = 12^0$. 6 Uhr Abends.

Resultate:

$\varepsilon = 0{,}07069$, $\delta = 1{,}02926$, $l = 200$ Mm.

$\alpha_j = 13{,}12^0$, folglich $[\alpha]_j = 90{,}02^0$ nach Rechts für 100 Mm. Dicke.

Den andern Tag 8 Uhr Morgens:

$\alpha_j = 9{,}05$, folglich $[\alpha]_j = 65{,}20^0$ nach Rechts bei 100 Mm. Dicke.

Denselben Tag 6 Uhr Abends:

$\alpha_j = 8{,}35^0$, folglich $[\alpha]_j = 57{,}38^0$ nach Rechts für 100 Mm. Dicke.

Hierbei ist zu beachten: 1) dass das schwächste Drehungsvermögen gerade das ist, welches bei dem durch Schmelzen entwässerten Zucker erhalten wurde und dass 2) das höchste Drehungsvermögen aus dem Werthe von E berechnet wurde, welchen die directe Wägung gab, d. i. das Gewicht der wasserfreien Glucose $C_{12}H_{12}O_{12}$, während in meiner ersten Abhandlung das höchste Drehungsvermögen erhalten wurde, indem für den Divisor das Gewicht des krystallisirten, d. h. wasserfreien Zuckers genommen wurde. Um die Resultate vergleichbar zu machen, muss man in beiden Versuchen das der Formel $C_{12}H_{12}O_{12}, 2HO$ entsprechende Gewicht anwenden. Man findet alsdann für das höchste Drehungsvermögen in Versuch A $[\alpha]_j = 81{,}84^0$

und in Versuch B $[\alpha]_j = 86,33^0$; es sind dies Zahlen, welche vom doppelten schwächsten Drehungsvermögen sehr abweichen.

Ohne mich bei diesen Abweichungen aufzuhalten, welche davon herrühren können, dass sich ein Theil des entwässerten Zuckers unter den gegebenen Umständen in die am schwächsten drehende Modification umwandelt, bemerke ich, dass diese Resultate zu dem Schlusse zu führen scheinen, es existiren zwei bestimmte Modificationen des wasserfreien Stärkezuckers $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die eine dieser ist bei 100° leicht schmelzbar und besitzt ein Drehungsvermögen nahe 57,3°, das unveränderlich ist; die andere Modification ist unschmelzbar bei 100° und hat ein veränderliches Drehungsvermögen, das mit der Zeit nach dem constanten 57,3° strebt.

Die bei 100° unschmelzbare Modification geht in Berührung mit Wasser augenblicklich in die Verbindung $C_{12}H_{12}O_{12}, 2HO$ über*), um sich dann allmählich in die schmelzbare Modification $C_{12}H_{12}O_{12}$ der Glucose umzubilden. Das ursprünglich erhaltene zu schwache Drehungsvermögen scheint dem, trotz aller Vorsichtsmaassregeln eingetretenen Schmelzen eines Theils des Zuckers zugeschrieben werden zu müssen; dies wird dadurch noch wahrscheinlicher, dass man inmitten der weissen getrockneten Masse gelbe, zusammenhängende Partien findet; dies waren Massen, welche ihr Wasser nicht schnell genug an den Luftstrom abgeben konnten, folglich einen Anfang von Schmelzen erlitten.

Gewiss ist, wie dies auch Dubrunfaut bemerkt, zwischen dem krystallisirten und amorphen Zucker eine bedeutende Verschiedenheit vorhanden; die Löslichkeit des einen ist begrenzt, die des letzteren nicht, man kann von demselben sehr concentrirte Syrupe darstellen, welche nur

*) Ausser der Veränderung der Rotation scheint mir dies dadurch bewiesen zu sein, dass die geschmolzene Glucose Feuchtigkeit anzieht und syrupartig wird, während die zweite Modification trocken bleibt. Ich hatte nicht Zeit, zu untersuchen, ob der Zucker die berechnete Quantität Wasser wieder aufnahm.

langsam krystallisiren und deren Drehungsvermögen unveränderlich ist vor der Krystallisation, d. h. vor der Bildung der allein krystallisirbaren Verbindung $C_{12}H_{12}O_{12}, 2HO$.

LXIV.

Ueber den umgewandelten Zucker.

Von

Dubrunfaut.

(Compt. rend. t. XLII. 1856. (No. 19) p. 901.)

Zur Vervollständigung der schon früher mitgetheilten Ansichten über die Zusammensetzung des umgewandelten Zuckers (*sucre interverti*) gebe ich im Folgenden das Resultat neuer Versuche. Der zur Untersuchung verwendete Rohrzucker war chemisch rein, er verlor durch Trocknen bei 100° nur 0,001 seines Gewichts und in diesem Zustande wurde sein spec. Gewicht = 1,630 gefunden. Als Mittel mehrerer Verbrennungen ergab dieselbe 42,2 Kohlenstoff, was der Formel entspricht:

$$C_{12}H_{11}O_{11}.$$

Sein Molecular-Drehungsvermögen, nach Biot's Angabe bestimmt, ergab:

$$[\alpha]_j = +73{,}84,$$

eine Zahl, welche den von Biot gefundenen Werth von 72 etwas übersteigt, was seinen Grund in der Reinheit des von mir angewendeten Zuckers haben kann.

Der sorgfältig durch Säuren umgewandelte Zucker giebt den von Biot gefundenen Drehungs-Coëfficienten 0,380 bei 14°. Er wechselt mit der Temperatur.

Der umgewandelte Zucker ergiebt daher bei der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$ und bei 14°

$$[\alpha]_j = -28{,}059 \text{ nach Links.}$$

Meinen Beobachtungen zufolge vermindert sich dieses Drehungsvermögen zwischen 14 und 52° C. um 0,5 und wird bei 90° gleich Null. Man hat also für diesen Zucker

bei $+52^{\circ}$ $[\alpha]_j = -14{,}0295$ nach Links.

„ $+90^{\circ}$ $[\alpha]_j = 0$.

Der umgewandelte Zucker zeigt beim Trocknen im Vacuo bei 100° eine Gewichtszunahme von 0,05 gegen das Gewicht des zu seiner Darstellung angewendeten Rohrzuckers, was die angenommene Formel bei der Umbildung rechtfertigt:

$$\underbrace{C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Nicht gährungsf. Rohrzucker.}} + HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Gährungsf. Zucker.}}$$

Es würde folglich das Molecular - Drehungsvermögen des umgewandelten Zuckers auf Zucker von der Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ bezogen, sein:

bei 14° $[\alpha]_j = -26{,}652$ nach Links.

Auf die Zusammensetzung der krystallisirten, wasserhaltigen Glucose $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ bezogen, ist es:

bei 14° $[\alpha]_j = -24{,}224$ nach Links.

Lässt man einen concentrirten Syrup von umgewandeltem Zucker fest werden, so scheidet sich daraus eine nach Rechts drehende Glucose ab, welche, gehörig gereinigt, durch Trocknen bei 100° 0,095 ihres Gewichts verliert. In diesem Zustande enthält dieselbe 39,8 Kohlenstoff und entspricht der Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die wässrige Lösung dieser Glucose zeigt beide Drehungsvermögen, beide sind constant und scheinen mir identisch zu sein mit dem für Harnzucker und Traubenzucker gefundenen Rotationsvermögen.

Ich fand:

für die Verbindung $C_{12}H_{12}O_{12}$ $[\alpha]_j = +53{,}2$ nach Rechts,

„ „ „ $C_{12}H_{14}O_{14}$ $[\alpha]_j = +48$ nach Rechts.

Letztere Zahl stimmt nahe mit der von Biot für den gut gereinigten Harnzucker gefundenen (47 nach Rechts) überein. Die Zahl 48 nach Rechts habe ich bekanntlich

auch für den von mir unter dem Namen einfach drehender Krümelzucker (*Glucose monorotatoire*) angenommen, und so wird das ursprüngliche Rotationsvermögen dieser aufgelösten Glucose, welches wir der krystallisirten beilegen:

für $C_{12}H_{12}O_{12}$ $[\alpha]_j = +106{,}4$ nach Rechts,
„ $C_{12}H_{14}O_{14}$ $[\alpha]_j = +96$ nach Rechts.

Behandelt man eine Auflösung von 10 Grm. umgewandelten Zucker in 100 Grm. Wasser mit 6 Grm. Kalkhydrat, so entsteht anfangs eine sehr dünne milchige Flüssigkeit, welche sich aber nach einigem Umschütteln verdickt und sehr consistent wird. Diese Masse giebt durch Auspressen eine flüssige Mutterlauge, welche alle nach Rechts drehende Glucose als lösliches Kalksaccharat enthält, während der unlösliche Theil nach dem Auswaschen sich als basisches, krystallisirtes Kalksaccharat ergiebt*), aus welchem durch Oxalsäure flüssiger, ziemlich reiner Zucker erhalten werden kann.

Dieser gänzlich unkrystallisirbare Zucker ist identisch mit dem Inulinzucker und nimmt beim Trocknen im Vacuo eine Constitution an, welche identisch ist mit der des umgewandelten Zuckers und der Glucose und durch die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ repräsentirt wird.

In diesem Zustande giebt der Versuch für diesen Zucker:

bei $+14^0$ $[\alpha]_j = -106$ nach Links,
„ $+52^0$ $[\alpha]_j = -79{,}5$ „ „
„ $+90^0$ $[\alpha]_j = -53$ „ „

Beachtet man, dass das Drehungsvermögen des Krümelzuckers durch die Temperatur wenig oder gar nicht modificirt wird, und vergleicht man diese Zahlen mit denen

---

*) Dieses Saccharat enthält nur 3 Aeq. Base, nicht 6 Aeq., wie ich früher angab, als ich das einfache Aequivalent des Zuckers mit dem von Peligot vorgeschlagenen doppelten Aeq. des Zuckers verwechselte. Beim Concentriren dieses von Kalk durch Oxalsäure befreiten Zuckers bemerkte ich mehrmals einen gelatinösen Körper, der Pektinsäure ähnlich, welcher zwar unwesentlich zu sein scheint, den ich aber erwähnen will. Die Bedingungen der Bildung desselben sind denen ähnlich, unter welchen das Pektin in den Früchten angetroffen wird.

für den umgewandelten Zucker angegebenen, so kommt man zur Annahme, dass dieser letzte Zucker dem flüssigen Zucker allein sein mit der Temperatur unveränderliches Drehungsvermögen ertheilt. Man findet überdies, dass dieser Zucker durch die Ausscheidung mittelst Kalk keine Veränderung erlitten hat, weshalb er als ein unmittelbarer Bestandtheil des umgewandelten Zuckers zu betrachten ist.

Diese Versuche beweisen deutlich, dass man aus dem umgewandelten Zucker durch einfache Mittel und ohne ihn zu verändern, zwei Zuckerarten ausscheiden kann, welche durch ihre verschiedenen chemischen Eigenschaften und ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen gut charakterisirt sind. Sie beweisen jedoch nicht, dass die Zusammensetzung des umgewandelten Zuckers wirklich die durch folgende Formel repräsentirte ist:

$$2(\underbrace{C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Rohrzucker.}}) + 2HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose nach Rechts.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Flüssiger Zucker nach Links.}}$$

Man kann verschiedene Beweise für die in dieser Formel ausgesprochenen Thatsachen liefern; ich beschränke mich, folgende zu geben, welche mir ein strenger, synthetischer Beweis zu sein scheinen.

Der umgewandelte Zucker, zu $C_{12}H_{12}O_{12}$ angenommen, giebt bei 14°:

$$[\alpha]_j = -26{,}652 \text{ nach Links.}$$

Nimmt man an, dass der umgewandelte Zucker aus $^1/_2$ Aeq. nach Rechts einfach drehender Glucose und aus $^1/_2$ Aeq. flüssigem nach Links drehendem Zucker besteht, so muss die Summe der Drehungsvermögen beider dasjenige des umgewandelten Zuckers geben; dies ist aber in der That der Fall, es ist:

$$\frac{106}{2} - \frac{53}{2} = -26{,}4 \text{ nach Links,}$$

der Versuch ergiebt — 26,652 nach Links.

Das Drehungsvermögen der krystallisirten Glucose und das des flüssigen Zuckers ist bei 14° und für dieselbe Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$ das gleiche, nur haben beide entgegengesetztes Vorzeichen. Es erinnert dies an die-

selbe von Pasteur an den Elementen der Paraweinsäure nachgewiesene Eigenschaft.

Bei dieser Gelegenheit versäume ich nicht, auf das sehr merkwürdige Phänomen bei der alkoholischen Gährung des umgewandelten Zuckers aufmerksam zu machen, welches ich früher unter dem Namen elective Gährung beschrieben habe. Während der ersten Periode (genau die erste Hälfte) dieser Gährung zeigen optische Beobachtungen keine Veränderung im Rotationsvermögen der weinigen und zuckerhaltigen Flüssigkeit, so dass das ursprüngliche Drehungsvermögen des umgewandelten Zuckers gleich kommt mit demjenigen eines halben Aequivalents activen, nicht zersetzten Zuckers, oder mit anderen Worten, dieser Zucker hat ein doppeltes Drehungsvermögen angenommen. Diese Umstände zeigen, dass der Zucker, auf den das Ferment zuerst einwirkt, optisch neutral ist, und lassen sich durch die von mir angenommene Zusammensetzung des umgewandelten Zuckers sehr einfach erklären. Dass man wirklich den neutralen Zucker, welcher bei der alkoholischen Gährung zuerst entsteht, als eine Verbindung von 2 Aeq. einfach drehender Glucose mit 1 Aeq. flüssigem Zucker betrachten kann, zeigen folgende Formeln:

$$\underbrace{[\alpha]_j\ 48 \text{ nach Rechts}}_{\text{Traubenzucker.}} \times 2 = \underbrace{[\alpha]_j\ 96 \text{ nach Links}}_{\text{Flüssig. Zucker.}}$$

folglich 96 nach Rechts — 96 nach Links = 0 optische Neutralität.

Der sich in der zweiten Hälfte der Gährung zersetzende Zucker kann genau als eine Verbindung von 2 Aeq. flüssigem Zucker mit 1 Aeq. Glucose angesehen werden, daher dieser Zucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, bei 14° giebt:

$$[\alpha]_j = -53{,}304 \text{ nach Links.}$$

Diese Zahl ist entsprechend der Zahl + 53,304 nach Rechts für den gleich zusammengesetzten Krümelzucker.

LXV.
Ueber die bei der Wein-Gährung hervorgebrachte Wärme und mechanische Kraft.

Von

Dubrunfaut.

(Compt. rend. t. XLII. 1856. (No. 20.) p. 945.)

Die Berechnung der während der weinigen Gährung entwickelten Wärme bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar. Es kann leicht die stufenweise Erhöhung der Temperatur einer zuckerhaltigen Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Gährung bestimmt werden, es sind ferner die Mengen des entstandenen Alkohols und der Kohlensäure, so wie die Wärmemenge, welche während der Gährung an die Kohlensäure und die Wasserdämpfe gebunden entweicht, leicht in Rechnung zu bringen. Nur scheint sich ein Element der directen Beobachtung zu entziehen, es ist dies die Wärmemenge, welche durch Ausstrahlung oder durch die Gefässwände verloren geht. In diesem Falle könnte Newton's Formel für das Gesetz der Abkühlung angewendet werden, ich habe es vorgezogen, folgende Art einer directen Beobachtung zu benutzen.

Nachdem die Erhöhung der Temperatur in dem Weine während der Gährungszeit festgestellt war, suchte ich die Zeit, welche nöthig ist, um die Flüssigkeit auf ihre ursprüngliche Temperatur zurückzubringen, das umgebende Mittel war dabei auf gleicher Temperatur erhalten worden. Mit diesen Elementen konnte die Abkühlung berechnet werden, welche während der Gährung stattfand.

Der Bottich, in welchem der Versuch angestellt wurde, stand in einem Raume, dessen Temperatur während der Dauer des Versuchs nur zwischen $+12^0$ und 16^0 schwankte.

Der Bottich war aus Eichenholz, war bedeckt und hatte die Form eines abgestumpften Kegels; sein mittlerer Durchmesser war 3,07 M., seine Tiefe 3 Meter. Das Volumen des Holzes war 1,4 Cubikmeter und sein Gewicht

betrug 1120 Kilogrm. In diesen Bottich wurden 21400 Liter eines gährungsfähigen Mostes gebracht, welcher 2559 Kilogrm. krystallisirbaren Zucker enthielt, der in der Form von inländischer Melasse gemischt mit den übrigen nothwendigen Bestandtheilen zugefügt wurde, um in 4 Tagen eine vollständige alkoholische Gährung zu erreichen.

Die ursprüngliche Temperatur von $+23,7^0$ erhöhte sich allmählich bis auf $33,75^0$. Die Abkühlung betrug in diesen 4 Tagen 4^0, sie ward nach der erwähnten bekannten Grösse berechnet. Die Temperaturerhöhung der ganzen Masse würde daher $+14,05^0$ gewesen sein, statt $10,05^0$, wenn der Bottich vor Abkühlung geschützt gewesen wäre.

Der Wein enthielt 6,9 Alkohol, wie sich durch Abdestilliren fand, dies entspricht 1476,6 Liter oder 1181 Kilogrm. reinen Alkohol bei 15^0. Diese Quantität Alkohol entspricht 0,456 vom Gewichte des angewendeten Zuckers, die Rechnung dagegen giebt dafür die Zahl 0,536. Ein ähnlicher Verlust ergiebt sich fast bei allen Gährungen.

Bei diesem Versuch betrug die erzeugte Kohlensäure 1156 Kilogrm., entsprechend 614893 Liter bei 760 Millim. Barometerstand und 15^0 Temperatur.

Aus diesen Zahlenwerthen berechnen sich die Wärmemengen wie folgt:

	Wärmeeinheiten.
21400 Kilogrm. Wein von $+14,05^0$	300670
Durch das Holz aufgenommene Wärme	7280
1156 Kilogrm. CO_2, erzeugt bei der mittleren Temperatur von $+24^0$	6096
19236 Grm. verdunstetes Wasser $\times$ 565^0	10869
Summe	324915

Diese Menge umfasst sowohl die fühlbare als auch die latente Wärme, welche aus den bekannten und gebräuchlichen Elementen berechnet ist. Erwägt man, dass die Kohlensäure das Gewicht der Atmosphäre heben muss, um sich zu entwickeln, und dass sie also eine mechanische Wirkung hervorbringt, welche unter Umständen denen ähnlich sind, unter welchen mehrere Experimentatoren eine Umwandlung der Wärme in ihr mechanisches Aequivalent

festgestellt haben, so folgt, dass man dieses Element in die Frage aufnehmen kann. Bezeichnet man mit V die Anzahl der Cubikmeter Kohlensäure und mit P den atmosphärischen Druck auf ein Quadrat-Meter, in Kilogrammen ausgedrückt, so ist $P \times V$ in Kilogramm - Metern der Werth für die während der Gährung hervorgebrachte mechanische Wirkung.

In unserm Versuche ist V = 614, 893 Cubikm., daher $P \times V = 6351844$ Kilogramm-Meter.

Nehmen wir für das mechanische Aequivalent der Wärme die von Joule gefundene Zahl 437, so ergeben sich $\frac{6351844}{437} = 14535$ Wärmeeinheiten. Diese Zahl giebt, der vorigen hinzugefügt, 339450 Wärmeeinheiten als Summe der durch Gährung von 2559 Kilogrm. Rohrzucker entwickelten Wärme.

Unter diesen Umständen so wie bei Erzeugung mechanischer Wirkung aus Wasserdampf repräsentirt die nützliche Wirkung der Wärme fast $^1/_{20}$ des absoluten Effects.

Ich habe ferner die Zahl für die durch Gährung entstandene Wärme mit der verglichen, welche man bei der directen Verbrennung einer äquivalenten Menge von Kohlenstoff zu Kohlensäure erhält.

Die oben erwähnten 1156 Kilogrm. CO_2 enthalten 315 C.

Nimmt man nun 8000 als den Wärmecoëfficienten des Kohlenstoffs bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure, so erhält man:

$$315 \times 8000 = 2520000 \text{ Wärmeeinheiten,}$$

woraus ersichtlich ist, dass die bei der Spaltung des Zuckers in Alkohol entwickelte Wärme nur 0,134 von der ausmacht, welche das gleiche Gewicht Gas bei directer Verbrennung des Kohlenstoffs giebt. Dies ist nicht auffallend, denn die alkoholische Gährung gehört nicht zu den Verbrennungserscheinungen. Würden die so eben beschriebenen Gährungsversuche in verschlossenem Gefässe und ohne Gasableitung vorgenommen, so würde im Gefässe ein Druck von 30 Atmosphären entstanden sein.

Eine sich dieser annährende Zahl ergiebt sich wirklich bei Vergleichung der Volumina des Weins und der entstandenen Kohlensäure. Es könnte durch Anwendung der doppelten Menge Zucker eine doppelte Pressung, also ein Druck von 60 Atmosphären erzeugt werden. Natürlich kann aber auf diese Weise nicht beliebig fortgeschritten werden, eine Vergrösserung des Druckes kann das Flüssigwerden der Kohlensäure bedingen und die Gährung unterbrechen. So hat Döbereiner gefunden, dass die alkoholische Gährung bei einem Drucke von 28 Atmosphären aufhört, ich glaube, dass sie unter noch viel grösserem Drucke stattfinden kann. Alle in dieser Hinsicht unternommenen Versuche scheiterten bisher an der Zerbrechlichkeit der angewendeten Gefässe, dennoch werde ich sie fortsetzen.

Die durch die alkoholische Gährung des Zuckers entstehende Wärme, muss viel geringer sein als die durch Gährung des Düngers oder des feuchten Heues erzeugte. Durch ersteren tritt öfters eine Art von Verkohlung der Mistlager in den Bleiweissfabriken ein, feuchtes Heu bewirkt oft Entflammung der umgebenden Gegenstände. Wenn man bedenkt, dass die durch Gährung des Zuckers erzeugte Wärme ein dem Zucker gleiches Gewicht Wasser nur um 133° erhöhen kann, so muss man annehmen, dass die durch Gährung des Düngers und Heues erzeugte Wärme wenigstens 4—5 Mal so gross ist,

LXVI.
Ueber das Verhalten der Stärke und der Pflanzenfaser zu Alkalien Zinkchlorür und Säuren. *)

Von

A. Béchamp.

(*Compt. rend. XLII. 1856 (No. 25) p. 1210.*)

1. *Theil.* 1) Die Unlöslichkeit der Stärke ist unabhängig von ihrer Organisation, während die Eigenschaft einen Kleister zu bilden von ihrer natürlichen Organisation abhängt.

Es verwandelt sich bekanntlich die Stärke durch Einwirkung concentrirter Auflösungen von kaustischem Kali oder von Zinkchlorür in Kleister, dieser verflüssigt sich in der Wärme mehr und mehr, so dass er sich filtriren lässt und eine durchsichtige Auflösung giebt. Aus diesen Auflösungen erhält man desorganisirte Stärke, welche unlöslich in kochendem Wasser ist und keinen Kleister bildet. Hängt die Bildung des Kleisters von einem Aufschwellen der Stärkekörner ab, so ist es klar, dass die Verflüssigung desselben von einer völligen Zerstörung der Organisation begleitet sein muss. Die Wirkung der alkalischen Auflösungen auf die Stärke besteht also in einer Desorganisation derselben.

2) Der Uebergang der Stärke vom unlöslichen Zustand in den in Wasser löslichen Zustand, findet allmählich statt und ohne dass sich dabei ihre Natur ändert.

3) Die lösliche Stärke behält alle Eigenschaften mit der gewöhnlichen Stärke gemein, mit Ausnahme der Unlöslichkeit; sie unterscheidet sich vom Dextrin.

4) Das durch Umbildung der Stärke entstandene Dextrin verwandelt sich allmählich in Zucker. Als Beweis für diese Sätze mag folgendes gelten:

a) Der Stärkekleister verflüssigt sich rasch durch verdünnte Schwefelsäure, Diastase oder durch Wärme; das Produkt wird Dextrin genannt; Entstehung und Reaktionen habe ich dies. Journ. LXV. p. 296 ausführlich beschrieben.

---

*) Vergl. die frühere Mittheilung d. Verf. D. Journ. LXV, 296.

b) Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure führen, je nach der Dauer ihrer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur zu analogen Resultaten.

c) Essigsäure von mittlerer Concentration modificirt die Stärke zwischen 100 und 130°, ohne sie in Zucker umzubilden, wie das schon Biot und Persoz gefunden haben. Ich erhielt Produkte, welche nicht gährungsfähig waren und sich nicht durch Jodtinctur bläuten. Um den hierbei stattfindenden Vorgang genauer zu verfolgen bereitete ich eine Essigsäure enthaltende Flüssigkeit, welche in 10 C. C. 0,846 Grm. bei 100° getrocknete, reine Stärke enthielt. Diese Flüssigkeit wurde in 8 zugeschmolzene Röhren vertheilt.

Zur Berechnung des Drehungsvermögens bediente ich mich der Berthelot'schen Formel:

$$[\alpha]_j = \alpha_j \frac{V}{p}$$

$$p = 0{,}846, \quad V = 10 \text{ C. C. bei } t = 12^\circ.$$

Natur der Flüssigkeit.	Wirkung der Jodtinctur.	Wirkung des Alkohols. 25 C. C. auf 10 C. C. Flüssigkeit.	Ablenkung bezogen auf die Uebergangsfarbe l = 200 Mm.	Relations- und Rotationsvermögen auf 100 Mm.	Daraus sich ergebende Verschiedenheiten des Rotationsvermögens.
A. Erhitzt während 1 Stunde auf 100°. Flüssigkeit noch ein wenig trübe, Filtrat nicht vollkommen klar.	Rein blau.	Reichl. Niederschlag	35,64°	210,63 n. Rechts	1,71
B. Während 2 Stunden auf 100° erhitzt. Flüssigkeit durchsichtig.	id.	id.	35,35	208,92	1,42
C. Während 4 Stunden auf 100° erhitzt. Flüssigkeit durchsichtig.	id.	id.	35,11	207,50	1,18
D. Während 4 Stunden auf 100° erhitzt. Flüssigkeit klar und dünnflüssig wie Wasser.	Blau, etwas violett	id.	34,91	206,32	
E. Während 12 Stunden auf 100° erh. Flüssigkeit klar.	id.	id.	34,91	206,32	0,00
F. Im Chlorcalciumbad zuerst 12 St. auf 100° dann 2 St. auf 110—120° erhitzt.	Röthlich violett	Trübung	27,38	161,82 n. Rechts	44,50
G. Noch 6 Stunden zwischen 120 u. 130° erhitzt.	Gelbl. braun	Nicht mehr trübe	26,88	158,86	2,96
H. Noch 8 Stunden hindurch zwischen 120 u. 130° erh.	id.	id.	26,88	158,86	0,00

Das Produkt (H) wurde verdampft, der Rückstand bei 110° getrocknet und sammt der gehörigen Quantität Wasser bei 25—30° mit Bierhefe zusammengebracht; es trat keine Gährung ein. Das Rotationsvermögen der mit Säuren behandelten Stärke kann daher sinken, ohne dass sich Zucker bildet. Vor der Zuckerbildung erzeugen sich Produkte, deren Löslichkeit fortwährend wächst, während sich das Rotationsvermögen mehr und mehr verringert.

d) Bei Umwandlung der Stärke in Zucker durch verdünnte Schwefelsäure, bleibt ein Theil des Dextrins unverändert. Durch Ausziehen der Glucose mittelst Alkohol aus verschiedenen Produkten habe ich immer einen nicht gährungsfähigen Körper isoliren können, ja selbst zwei Produkte gefunden, welche charakterisirt sind durch ein relativ kleines Rotationsvermögen und durch das Anziehen von Feuchtigkeit.

Durch Vergleichung von Biot's Angaben über diesen Gegenstand mit den meinigen, ersieht man, dass die von mir unter den Namen lösliche Stärke beschriebene Substanz von Biot Dextrin genannt worden ist, dessen Drehungsvermögen +212° ist.

Da alle Methoden, welche mir ein Produkt von so hohem Rotationsvermögen gaben, mit Jod sich bläuten, das Dextrin aber Jod nicht bläuen soll, so behalte ich den Namen lösliche Stärke bei.

II. Theil. Verhalten der Holzfaser unter denselben Umständen.

Die concentrirten Säuren, wie Schwefel- oder Salzsäure, lösen die Baumwollenfaser, nachdem sie dieselbe zuvor in eine breiartige Masse umgewandelt haben. Je nach der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure kann man verschiedene, leicht zu unterscheidende Produkte erhalten: 1) die durch Schwefel- oder Salzsäure aufgelockerte und gelöste Holzfaser wird durch Wasser aus dieser Lösung als gallertartige, unlösliche Masse gefällt; 2) die Holzfaser, kann ohne ihre wesentlichen Eigenschaften zu verlieren von der Säure getrennt werden und bildet dann eine gelatinöse, in kaltem Wasser lösliche Masse. Dieses der löslichen Stärke analoge Produkt, nenne ich *lösliche Holzfaser*;

3) die Holzfaser kann ein zweites lösliches Produkt bilden, dieses hat Braconnot *Gummi* genannt, später wurde es als Dextrin bezeichnet, es hat aber ein viel kleineres Drehungsvermögen, weshalb ich es *Holzdextrin* nenne; 4) diese löslichen Produkte wandeln sich durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Wärme in Zucker um. Die Holzfaser giebt also eine mit den Produkten der Stärke parallele Reihe von Produkten.

Jedoch ist dabei hauptsächlich zu bemerken, dass das Rotationsvermögen der löslichen Stärke als das *grösste* bekannt ist, während das der löslichen Holzfaser *Null* ist. Die lösliche Holzfaser, welche an sich optisch inactiv ist, wird aber durch Umbildung in Dextrin und Zucker activ und nach rechts drehend. Die Inactivität scheint auch der unlöslichen Holzfaser eigen zu sein, da eine Auflösung von Baumwolle in rauchender Salzsäure, aus der die unlösliche Faser durch Wasser in gelatinöser Form ausgeschieden wird, die Polarisationsebene nicht dreht.

LXVII.

Ueber die Verbindungen der zuckerartigen Substanzen mit Säuren.

Von

Berthelot.

(Compt. renp. t. XLII, 1856. (No. 23) p. 1111.)

(Fortsetzung von Bd. LXVII, p. 235 dies. Journ.)

Aus den Versuchen welche ich früher über das Glycerin*) veröffentlicht habe, geht hervor, dass zwischen diesem und den zuckerartigen Stoffen eine gewisse Aehnlichkeit stattfindet; beide sind neutral, süss, sehr löslich

*) Dies. Journ. LX, 193, LXII, 133 u. 451.

in Wasser und werden durch Wärme, Alkalien oder Salpetersäure auf eine ähnliche Weise zersetzt. Sie enthalten den Kohlenstoff in einem Multiplum von 6, ungefähr die Hälfte ihres Gewichts an Sauerstoff und bald soviel Wasserstoff als zur Wasserbildung nothwendig ist, bald etwas mehr als ihre Sauerstoffmenge erfordert. Alle zuckerartigen Körper bilden mit starken Basen bestimmte Verbindungen, sie geben mit Säuren den Fetten analoge neutrale Verbindungen, welche im Allgemeinen 1 Aeq. Säure auf jedes Doppelatom des in den Körpern enthaltenen Kohlenstoffs enthalten.

Hiernach scheinen mir die zuckerartigen Stoffe, ihre Derivate und die neutralen Körper des Pflanzenreichs an die sie sich anschliessen eine natürliche Gruppe chemischer Verbindungen zu bilden, ähnlich der Gruppe der Derivate des Kohlenwasserstoffs und der Alkohole.

Die Zuckerarten können hinsichtlich ihrer Stabilität in zwei grosse Klassen getheilt werden; zur ersten dieser Klassen gehören das Glycerin, der Mannit, Dulcin, Pinit, Quercit, Erythroglycin etc. Alle diese Verbindungen sind mehr oder weniger flüchtig, widerstehen einer Temperatur von 200—250°, so wie der Einwirkung der Säuren und Alkalien bei 100°. Sie enthalten alle mehr Wasserstoff als zur Wasserbildung mit ihrem Sauerstoff nothwendig ist.

Die zweite Klasse umschliesst die gährungsfähigen Zuckerarten (Rohrzucker, Fruchtzucker, die Glucosen, Milchzucker, Lactose, Melitose etc.) und die isomeren nicht gährungsfähigen zuckerartigen Körper (Sorbin, Eucalyn etc.). Alle diese werden bei 200° zersetzt, durch stärkere Mineralsäuren schon bei 100°, die meisten auch durch Alkalien bei dieser Temperatur. Sie enthalten alle Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie im Wasser.

Ich werde im Nachfolgenden die Verbindungen eines Körpers aus der ersten Klasse, nämlich die des Mannits beschreiben. Ich habe folgende Körper untersucht: Mannit $C_6N_7O_6$, Mannitan $C_6N_6O_5$, Mannitin (*mannide*) $C_6N_5O_4$; die Verbindungen des Mannits mit den Säuren habe ich

früher (dies. J. LXVII, 235) schon beschrieben.*) Die Schlusssätze zu welchen mich meine ganze Arbeit geführt hat sind folgende:

1) Die Mannitverbindungen erhält man durch directes Zusammenbringen der Säure mit dem Mannit und längeres Erhitzen beider auf 200—250° im verschlossenen Gefässe. Unter den gleichen Umständen habe ich bekanntlich die neutralen Fette und die Aether dargestellt. — Dieselben Verbindungen erhält man auch durch Behandeln des Mannitans mit Säuren.

2) Alle Mannitverbindungen spalten sich unter den verschiedensten Einflüssen, namentlich durch Alkalien, Wasser oder durch ein Gemisch von Alkohol und Salzsäure; man erhält die ursprüngliche Säure und das Mannitan unter Wasseraufnahme.

Die Bildung des Mannitan bei der Zersetzung der Mannitverbindungen tritt stets ein, nur nimmt allmählich das regenerirte Mannitan die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich zum Theil in krystallisirten Mannit. Man sieht dass das Mannitan die Rolle des Glycerins spielt, was auch die Formeln der Mannitverbindungen zeigen.

3) Hiernach zeigen die Mannitverbindungen eine auffallende Analogie mit den neutralen Fetten. Die Verbindungen des Glycerins oder des Mannits mit derselben Säure sind sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften so ähnlich, dass man sie verwechseln kann.

4) Es zeigen also die Mannitverbindungen, die neutralen Fette und die Aether grosse Aehnlichkeiten; ihre neutralen Verbindungen entstehen bei 200° durch Vereinigung einer Säure mit dem Mannit, dem Glycerin oder mit Alkohol, während gleichzeitig die Elemente des Wassers austreten. Durch Alkalien, Wasser oder Säuren werden aus diesen Verbindungen die Säure, das Mannitan, das Glycerin oder der Alkohol wieder abgeschieden. Die neutralen Fette und die Mannitverbindungen werden durch

---

*) Ich habe auch die Glucoweinsäure und Glucocitronensäure *dargestellt.*

Alkohol zersetzt, es entsteht in beiden Fällen ein Aether, während der zuckerartige Körper frei wird.

Während nun einerseits sich der Mannit dem Alkohol anreiht, hinsichtlich seiner Verbindungen mit den Säuren, so begründet andererseits die Bildung mehrer neutraler Verbindungen von Mannit mit derselben Säure eine Verschiedenheit zwischen dem Mannit und dem Alkohol. Aber hierbei zeigt sich wieder zwischen Mannit und Glycerin eine Annäherung, denn während der Alkohol mit der Säure nur eine Reihe neutraler Verbindungen bildet, giebt der Mannit drei verschiedene Reihen, analog den drei Glycerinreihen.

Die eine dieser Reihen ist den Aethern analog, sie entsteht durch Vereinigung von 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Mannitan unter gleichzeitigem Austreten von 2 Aeq. Wasser: monobuttersaurer, monobenzoësaurer, salzsaurer Mannit etc Die andere Reihe entsteht durch Vereinigung von 2 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Mannitan, während entweder 4 oder 2 Aeq. Wasser austreten: zweifach buttersaurer, zweifach stearinsaurer Mannit etc. Die dritte Reihe, analog den natürlichen Fetten, entsteht durch Vereinigung von 3 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Mannitan, unter Austreten von 6 Aeq. Wasser: dreifach stearinsaurer, dreifach benzoësaurer Mannit, Mannitweinsäure.

Demnach verhält sich Mannit und Glycerin zu Alkohol, wie die Phosphorsäure zur Salpetersäure. Die Phosphorsäure bildet drei Reihen neutraler Salze, die Salpetersäure nur eine Reihe, sie ist einbasisch.

Der Alkohol giebt bekanntlich nur eine Reihe neutraler Aether, der Mannit dagegen drei bestimmte Reihen neutraler Verbindungen, die bei ihrer Zersetzung in Gegenwart von Wasser alle denselben Körper, das Mannitan geben. Letzteres ist daher, wie das Glycerin, eine Art dreiatomiger Alkohol, wenn man jede Substanz, die sich mit den Säuren der neutralen, den Aethern analogen, Körpern verbinden kann, als Alkohol bezeichnet.

Die Theorie der Aether gewinnt hierdurch eine Veränderung und Erweiterung. Man muss annehmen, dass der Mannit, das Glycerin und die analogen zuckerartigen Körper ebenso zahlreiche und mannichfaltige Reihen geben

können, wie die Amide und die Basen deren Ausgangspunkt das Ammoniak bildet. So knüpfen sich an die zuckerartigen Substanzen viele natürliche Verbindungen, deren Constitution man später kennen lernen wird. Betrachtet man den Mannit und das Glycerin als dreiatomige Alkohole, so können die Verbindungen ihrer erstern Reihe (entstanden durch Vereinigung von 1 Aeq. Mannit oder Glycerin mit 1 Aeq. Säure) in gewisser Hinsicht als zweiatomige Alkohole angesehen werden*). Die Verbindungen der zweiten Reihe (durch Vereinigung von 2 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Mannit oder Glycerin entstanden) stellen gewissermassen eine Art von einatomigem Alkohol dar, analog dem gewöhnlichen Alkohol.

LXVIII.
Ueber die Gährung.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. XLIII, 1856 (No. 4) p. 238.)

1) Der Mannit liefert, wenn derselbe einige Wochen mit Kreide und Käse gemischt bei 40^0 stehen bleibt, eine grosse Menge Alkohol unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff. Gleichzeitig entsteht Milchsäure. Fast aller Stickstoff des Ferments entweicht in Gasform. Es konnte keine Bildung von Hefenzellen nachgewiesen werden. Alle thierischen Gewebe und stickstoffhaltigen Körper wirken fast ebenso wie Käse.

2) Das Dulcin giebt unter denselben Umständen eine grosse Menge von gewöhnlichem Alkohol.

*) Die Existenz des Benzochlorhydrin, Stearochlorhydrin, Butyrochlorhydrin, diejenige des natürlichen Oleomargarin sprechen für diese Ansicht.

3) Das Sorbin gab bisweilen Alkohol, aber nicht stets, wohl aber immer Milchsäure.

4) Das Glycerin selbst giebt unter diesen Umständen eine gewisse Menge gewöhnlichen Alkohol. Diese Thatsachen bestätigen die grosse Annäherung des Glycerin und Mannits an die unmittelbar gährungsfähigen Zuckerarten.

5) Unter den gleichen Umständen gaben auch Rohrzucker, Stärkezucker, Milchzucker, Gummi, Stärke und die Bierhefe eine gewisse Menge Alkohol, dessen Bildung nicht verhindert wird durch gewisse Salze oder ätherische Oele, welche man als Hindernisse der alkoholischen Gährung betrachtet. Bei Sorbin, Milchzucker und Stärke konnte zu keiner Zeit in der Flüssigkeit eine intermediäre Substanz aufgefunden werden.

Es wurde bei der alkoholischen Gährung des Mannits, Dulcins und Glycerins in Gegenwart von kohlensaurem Kalk nie die vorübergehende Bildung eines der Glucose ähnlichen Zuckers beobachtet.

6) Es bleiben diese 3 soeben genannten Körper unverändert in Berührung mit thierischen Substanzen, wenn man den kohlensauren Kalk weglässt; nur in manchen Fällen bilden sich Spuren von Alkohol. Lässt man aber eine Lösung von Mannit oder Glycerin von mittler Concentration in Berührung mit gewissen frischen Geweben, namentlich denen vom Testikel und Pankreas, stehen, so findet sich sehr häufig nach einigen Wochen in der Flüssigkeit ein der Glucose ähnlicher Zucker, der unmittelbar gährungsfähig ist und aus dem weinsauren Kupferoxyd-Kali Kupferoxydul fällt. Die Menge dieses Zuckers ist weit grösser als die der in Lösung gegangenen stickstoffhaltigen Substanz.

LXIX.
Verseifung der Fette durch wasserfreie Oxyde.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. t. XLII, 1856. (No. 23) p. 1081.)

Man nimmt im Allgemeinen an, dass die Verseifung der Fette nicht ohne Gegenwart des Wassers möglich ist. Nachfolgende Versuche werden zeigen, dass diese Annahme nicht völlig richtig ist, und dass mit den wasserfreien Metalloxyden ebenso verseift werden kann, wie mit deren Hydraten oder einem Gemenge derselben mit Wasser.

Zu meinen Versuchen wendete ich vorzüglich Talg an, ich habe dieselben aber auch auf die Oele ausgedehnt und bei diesen die gleichen Resultate erhalten, so dass die Resultate auf alle neutralen Fette Anwendung finden.

Wasserfreier Kalk bewirkt bei 250° eine vollständige Verseifung des Talgs. Die Kalkseife giebt bei Zersetzung mit Säuren 95—96 p. C. vom Gewichte des angewendeten Talgs an Fettsäuren, welche identisch mit den von Chevreul aus dem Talg erhaltenen sind. Sie giebt ferner an Wasser Glycerin ab und eine kleine Menge eines löslichen Kalksalzes, dessen Säure ich nicht näher bestimmen konnte.

Während der Reaktion entweichen aus der Masse weisse Dämpfe. nach verbranntem Zucker und Aceton riechend. Sie machen 2 — 3 p. C. vom Gewicht des Talges aus und bestanden, wie sich nach ihrer Condensation erwiess, aus Wasser, Aceton und Glycerin.

10 Th. wasserfreier Kalk genügen zur vollkommenen Verseifung von 100 Th. Talg, noch leichter geht sie mit 12—14 Th. Kalk vor sich.

Wenn man mit grossen Massen der Mischung arbeitet, ist es leicht möglich, dass sich die Temperatur schnell erhöht, selbst wenn man die Masse vom Feuer entfernt,

wenn das Thermometer 250—260° zeigt; es schäumt dann die Masse unter Entwickelung überaus dicker Dämpfe auf, und zeigt eine Zersetzung ähnlich der durch Feuer bewirkten, während eine schwarze kohlige Masse zurückbleibt.

Wasserfreier Baryt oder Strontian zeigen die gleiche Reaktion wie Kalk. Selbst Bleioxyd zersetzt die neutralen Fette auf gleiche Weise.

Es ist durch allmähliche Erhöhung der Temperatur leicht möglich aus einer Mischung von Massicot oder Glätte und Talg, eine Bleiseife zu bilden, aus welcher Salpetersäure 95—96 p. C. Margarin-, Stearin- und Oleinsäure ausscheidet.

Die Bildung der Fettsäuren mit Talg und den wasserfreien Metalloxyden ist eine neue und interessante Thatsache, welche aber an Chevreul's Theorie der Verseifung nichts ändert, sondern nur zeigt, dass die Verseifung auch ohne Wasser vor sich gehen kann. Chevreul zeigte bekanntlich, dass die Elemente des Wassers bei der Verseifung von dem Glycerin und den Fettsäuren aufgenommen werden, hat aber diese Säuren nur im freien Zustande, nach ihrer Abscheidung aus den Seifen, in's Auge gefasst, also nachdem sie sich mit Wasser verbunden hatten.

Verseift man den Talg mit Calciumoxyd, so verliert er mindestens 2 Procent von seinem Gewichte, ein Verlust, welchen man nur einer entsprechenden Zersetzung des Glycerins zuschreiben kann.

Wenn also die Verseifung bezüglich der Fettsäuren vollständig ist, so scheint sie bezüglich des Glycerins nicht so einfach zu sein.

Auch die wasserfreien Säuren verseifen die neutralen Fette bei erhöhter Temperatur, die Reaktion ist aber langsam und unvollständig.

Ich liess während einiger Stunden einen Strom trocknen Chlorwasserstoffgases bei 250° durch Talg streichen, wobei sich reichlich das von Berthelot entdeckte Chlorhydrin entwickelte. Der Rückstand gab mit Alkalien behandelt ungefähr die Hälfte seines Gewichts an fetten Säuren. Ein beträchtlicher Theil des Talgs war nicht ver-

seift, dagegen mit gefärbten Stoffen gemengt, welche ich nicht näher prüfen konnte. Ich glaubte anfangs es könnten diese Beobachtungen für die Fabrikation von Stearinkerzen von Nutzen sein, insofern die Verseifung durch wasserfreien Kalk schneller vor sich geht als nach dem gewöhnlichen Verfahren und folglich an Kalk, sowie an Schwefelsäure zur Zersetzung der Seife erspart wird, fand jedoch bald im gelöschten Kalk oder Kalkhydrat ein noch viel besseres Ersatzmittel für das bisherige Verfahren bei der Kerzenfabrikation.

10—12 p. C. auf gewöhnliche Weise gelöschter Kalk bewirken bei 210—225° eine vollständige Verseifung des Talgs. Das Glycerin bleibt innig gemischt mit der Kalkseife, welche weiss, amorph, halbdurchsichtig und fast farblos ist und durch Wasser vom Glycerin befreit werden kann. Durch schwache Salzsäure oder Schwefelsäure können aus der Seife 96 p. C. Fettsäuren abgeschieden werden.

1 Kilogr. Talg war mit 120 Grm. feingepulvertem Kalkhydrat gemischt zwischen 215 und 220° in weniger als einer Stunde verseift, bei 250° selbst schon in einigen Minuten. Wendet man 150 Grm. Kalkhydrat an, so geht die Verseifung noch viel leichter vor sich. Man erhält in letzterem Falle eine härtere, leichter zu pulverisirende und schönere weisse Seife, die daraus abgeschiedenen Säuren sind sehr weiss und rein.

Die Verseifung auf gewöhnliche Art, mit Kalkmilch und bei Siedehitze des Gemisches dauert bekanntlich bei ebenso viel Talg wenigstens 20—30 Stunden, ja um vollständige Verseifung zu erzielen muss man noch viel mehr Kalk anwenden; die Operation dauert in den Fabriken gewöhnlich einen ganzen Tag.

Ich habe vor einiger Zeit angegeben*), dass die Verseifung der Oele mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung rascher als mit wässrigen Lösungen vor sich geht und diese Art der Verseifung für Vorlesungsversuche empfohlen. Man wird zu solchen jetzt Kalkhydrat nehmen und

---

*) Dies. Journ. LXV, 300. resp. 306.

macht es auf diese Weise möglich in derselben Zeit den Zuhörern die Fettsäuren und das entstandene Glycerin zeigen zu können.

LXX.
Ueber die in der Türkischrothfärberei angewendeten Oele.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. t. XLII, 1856 (No. 25) p. 1196.)

Es eignet sich zu dieser Art der Färberei am besten das Olivenöl, welches zu diesem Behufe aus der Levante, Italien und dem südlichen Frankreich bezogen wird.

Die hauptsächlich dazu geeigneten Oele bezeichnet man mit den Namen umschlagende Oele (*huiles tournantes*) erinnernd an die Eigenschaft durch Schütteln mit einer schwachen Alkalilösung sogleich eine milchichte Emulsion zu bilden. Ein Oel dieser Art wird um so mehr geschätzt, je vollständiger die Emulsion ist und je langsamer sich das Fett aus der wässrigen Flüssigkeit abscheidet.

Um ein solches Oel von dem gewöhnlichen Oel (*huile flambante*) zu unterscheiden, bedienen sich die Fabrikanten folgenden Verfahrens: Sie lassen in ein Glasgefäss, das $1^1/_2$—2grädige Natronlauge enthält, 1 oder 2 Tropfen des Oeles fallen, bei einem tauglichen Oele wird der Tropfen sogleich opak, im andern Falle bleibt er durchsichtig, aus der grössern oder geringeren Undurchsichtigkeit des Tropfens kann sogar noch näher die Güte des Oeles erkannt werden.

Wegen des hohen Preises des geeigneten Olivenöls hat man versucht ein brauchbares Ersatzmittel dadurch hervorzubringen, dass man Oele geringerer Qualität mit Eigelb mischte und die Mischung mit Salpetersäure etc. behan-

delte; jedoch scheint dies nicht mit Erfolg geschehe sein.

Schon früher als ich eine Arbeit über theilweis säuerte Oele veröffentlichte*), wiess ich auf die Anwen solcher in der Türkischrothfärberei hin. Seitdem hab nun solche in der Türkischrothfärberei brauchbare von den verschiedensten Ländern untersucht, und i ich sie mit Alkohol behandelte, gefunden, dass sie beträchtliche Mengen von Oleinsäure und Margarin enthalten. Die Menge dieser Säuren schwankt zwi 5 und 15 p. C.; sie können den Oelen auch durch l Behandlung derselben in der Wärme mit einem l entzogen werden.

Das als Speiseöl benutzte Olivenöl enthält keine nur Spuren von Säuren. Erinnert man sich der in m frühern Arbeit über die Verseifung der Oele unter Einflusse der sie im Samen begleitenden Stoffe gegel Thatsachen, sowie der Art der Darstellung des gerin Olivenöls so wird dieser Gehalt manches Olivenöls an säuren leicht erklärlich.

Ausser diesen natürlichen umschlagenden Oelen k seit einigen Jahren ein auf künstlichem Wege um gend gemachtes Oel in den Handel, das in ganz F reich nur von den Gebrüdern Boniface in Rouen einer geheim gehaltenen Methode fabricirt wird. Ich in diesem Oel sehr bedeutende Mengen Olein- und garinsäure gefunden. Alle in der Türkischrothfärber gewendeten Oele enthalten also neben neutralem diese Säuren.

Chevreul hat vor ungefähr 20 Jahren bei l suchung einer mit Türkischroth gefärbten Baumwolle ölige Körper ausgezogen, wovon der eine neutral Lakmus sich zeigte, der andere sauer reagirte und falls die beiden von mir im Oele gefundenen Säuren hielt.

Es ist desshalb gewiss zweckmässig das theuer türliche umschlagende Oel durch billigere Oele wie

*) Dies Journ. LXV, p. 300.

hn-, Sesam-, Raps- und Palmöl etc. zu ersetzen, die
n zur Färberei tauglich macht, indem man die Samen
dem Auspressen des Oels einige Zeit an der Luft
en lässt oder den frisch ausgepressten Oelen einige
cente Oleïn- und Margarinsäure zusetzt.

Namentlich letztere Methode für Darstellung eines
schlagenden Oeles möchte die geeignetste sein und
sich bereits praktisch bewährt. Sie gewährt schon
urch grosse Vortheile, dass man die inländischen Oele
Verwendung bringen kann.

Es ist auch möglich, dass man durch Behandeln ge-
sser Oele, besonders des Rüböls mit einigen Procent
wefelsäure kleine Mengen der erforderlichen Säuren
eugen und die Oele nach gehörigem Waschen mit
sser mit Vortheil in der Türkischrothfärberei an-
nden kann.

LXXI.
Chemische Notizen.

Von

Chr. R. König,

Assistent am I. Univers.-Laborat. u. Lehrer an der Realschule zu Leipzig.

1) *Ueber die sogenannten Bronzefarben.*

Die besonders in neuerer Zeit sehr in Aufnahme ge-
mmenen gepulverten Bronzen, sogenannte Staubbronzen
r Bronzefarben machen einen nicht unwichtigen Han-
ls- und Verbrauchsartikel aus, sie werden in der Buch-
uckerei, in der Wachstuch- und Tapetenfabrikation, zum
onziren von Gyps und Holz so wie von Eisen- und Zink-
ssgegenständen in beträchtlicher Quantität verbraucht.
rzügliche Bronzepulver werden namentlich in Nürnberg
d Fürth, so wie in Paris und London fabrizirt, die Art

der Darstellung wird aber von den Fabrikanten geheim gehalten.

Ich habe eine Anzahl durch ihre schöne Farbe und sehr feine Zertheilung ausgezeichnete Bronzepulver einer chemischen Untersuchung unterworfen.

Die untersuchten Proben führen im Handel folgende Bezeichnung:

1) Blassgelb, 2) Hochgelb, 3) Rothgelb, 4) Orange, 5) Kupferroth, 6) Violett, 7) Grün, 8) Weiss.

Die Bronzen 1, 2, 3, 4, 6 und 7 bestehen aus Kupfer und Zink mit Spuren von Eisen; 3, 4, 6 und 7 enthalten kleine Mengen oxydirten Kupfers; es ist das Kupfer in diesen Legirungen oberflächlich in Oxydul umgewandelt, was sich bei der Behandlung mit Säuren zeigt. Werden dieselben nämlich mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, ja selbst mit Salpetersäure übergossen, so verschwindet augenblicklich die ursprüngliche Farbe, die dünne Oxydschicht wird gelöst und es tritt die Farbe der gelben Kupfer- und Zinklegirung hervor. Die mit Kupferroth bezeichnete Bronze enthält nur Kupfer und geringe Quantitäten Sauerstoff, sie ist ein oberflächlich in Oxydul übergeführtes Kupferpulver. Beim Uebergiessen mit Säure verschwindet daher sowohl bei dieser als bei der unter No. 6. angeführten violetten Bronze die schöne Färbung sogleich und macht der des reinen Kupfers Platz. Das vorhandene Kupferoxydul wird zerlegt und unter Ausscheidung von reinem Kupfer kommt ein Theil des Metalls in Lösung. Hat man Salzsäure zur Lösung verwendet, so beobachtet man eine anfangs farblose Lösung von Kupferchlorür, die unter Bräunung in eine Kupferchloridlösung übergeht. In allen diesen Bronzen konnte der Sauerstoffgehalt nicht quantitativ bestimmt werden, er machte nicht $^1/_{10}$ p. C. aus. Die mit „*Weiss*“ bezeichnete Bronze enthält Zinn und Zink. Die Bronzen 3—7 enthalten ausserdem eine sehr geringe Menge eines fettartigen Körpers, welcher beim Auflösen der Pulver in verdünnten Säuren sich in Form eines dünnen Häutchens auf der Flüssigkeit ausscheidet, wegen seiner geringen Menge aber nicht näher untersucht werden konnte.

Die quantitative Analyse der Legirungen wurde auf die bekannte Weise ausgeführt. Es wurden die Bronzepulver im bedeckten Glase mit Salpetersäure übergossen, nach erfolgter Lösung unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali erwärmt, um die geringe Menge der organischen Substanz zu zerstören, darauf durch Abdampfen die grösste Menge der überschüssigen Säure entfernt und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, aus dem Filtrat das Eisen durch essigsaures Natron in der Wärme und das Zink durch kohlensaures Natron gefällt. Das Schwefelkupfer wurde durch Salpetersäure oxydirt, durch Kali gefällt und als Oxyd gewogen.

In folgender Tabelle sind die Resultate der quantitativen Analyse niedergelegt.

In 100 Theilen der verschiedenen Bronzen sind enthalten:

Bezeichnung der Bronze im Handel.	Kupfer.	Zink.	Eisen.	Zinn.	Bemerkungen.
1. Blassgelb	82,33	16,69	0,16	—	Hat eine speisgelbe Farbe.
2. Hochgelb	84,5	15,3	0,07	—	Schöne Goldfarbe.
3. Rothgelb	90,0	9,6	0,20	—	Messinggelb, mit einem Stich ins Röthliche.
4. Orange	98,93	0,73	0,08	—	Farbe des angelaufenen blanken Kupfers.
5. Kupferroth	99,90	—	Spur	—	Kupferroth m. einem Stich in Purpur.
6. Violett	98,22	0,5	0,3	Spur	Purpur - violette Farbe.
7. Grün	84,32	15,02	0,03	Spur	Hell bläulich-grün
8. Weiss	—	2,39	0,56	96,46	Zinnweiss bis bleigrau.

Aus diesen Zahlenangaben ergiebt sich, dass mehrere Bronzen von den verschiedensten Farben nahe die gleiche Zusammensetzung haben, ihr Verhalten gegen Säuren

hat ausserdem gezeigt, dass ihre Färbung auf den Erscheinungen der sogenannten Anlauffarben beruht. Es lag deshalb nahe, zu vermuthen, es werde bei der Darstellung der Bronzen von verschiedenen Färbungen eine Legirung zu Grunde gelegt und dieser durch Erhitzen die eine oder die andere Farbe ertheilt. Ich untersuchte deshalb das Verhalten der Bronzen in höherer Temperatur und fand die so eben ausgesprochene Vermuthung durch den Versuch bestätigt.

Die Bronze No. 1. durchläuft beim allmählichen Erhitzen auf einem Porzellanstück, eben so wie fast alle übrigen, die Regenbogenfarben. Sie nimmt namentlich unter anderen eine schöne dunkelviolette Farbe an, bis sie bei fortgesetztem Erhitzen sich unter Schwärzung vollständig oxydirt. Bei No. 2. zeigen sich dieselben Erscheinungen, ich erhielt aus ihr eine sehr schöne und ziemlich dunkelgrün gefärbte Bronze, dasselbe gilt von No. 3. Bei No. 4. beobachtete ich zuerst eine sehr schöne violette Färbung, die in ein schönes Dunkelblau überging, das schnell durch die gelbe Messingfarbe verdrängt wird. No. 5. zeigt anfangs eine violette, dann grünliche, dann gelbe und zuletzt schwarze Farbe. No. 6. geht durch Grünlich in Gelb und Schwarz. No. 7. wird sogleich hellgelb, später dunkelgelb und zuletzt schwarz. No. 8., die weisse Bronze, zeigte natürlich diese Anlauffarben nicht, sie wird durch Erhitzen grauschwarz.

Nun erklärte ich mir auch den Fettgehalt sämmtlicher Bronzen, der namentlich bei englischen Bronzen bedeutender ist, als bei den deutschen. Der Zusatz des fettartigen Körpers mag bei Darstellung der oxydirten Bronzen nur zur Erzielung einer gleichmässigen und niedrigeren Temperatur gemacht werden. Talg oder fette Oele eignen sich hierzu natürlich nicht, sie bewirken mit der Zeit eine fortschreitende Oxydation des Kupfers. Besser scheint sich Wachs und vorzüglich Paraffin zu diesem Zwecke zu eignen, es genügt, die Bronze mit $^1/_2$ p. C. dieser Körper in einem flachen Gefässe und unter stetem Umrühren zu erhitzen. Freilich gelingt es ohne besondere Handgriffe

nicht leicht, eine gleichmässig gefärbte Substanz auf diese Weise zu erhalten.

Bei Anwendung grösserer Mengen irgend eines solchen Körpers geht die Operation allerdings leichter vor sich, es wird aber dann nöthig, die Bronzepulver nach dem Färben mit Alkohol, Aether oder Chloroform auszuziehen, was ihre Darstellung zu sehr vertheuert. Versucht man den Ueberschuss der fettigen Substanz durch Erhitzen der Bronze unter Wasser auf der Oberfläche der Flüssigkeit auszuscheiden, so tritt bei nachherigem Trocknen des Pulvers leicht eine fortschreitende Oxydation und dadurch bewirkte Missfärbung ein.

Die Legirungen werden auf die Weise in ihre feine Zertheilung gebracht, dass man die gegossene Legirung auswalzt und unter dem Hammer wie ächtes Blattgold weiter verarbeitet. Das dadurch erhaltene sogenannte unächte Schaumgold wird dann auf Steinen mittelst steinerner Walzen und unter Befeuchten mit Wasser oder verdünntem Honig zu Pulver zerrieben, das durch Schlämmen oder Sieben von den eingemischten Blättchen getrennt wird.

In der Absicht, diese langwierige und kostspielige Arbeit, so wie das Oxydiren der kupferähnlichen Bronzen auf trocknem Wege zu umgehen, habe ich Versuche gemacht, diese Bronzen auf nassem Wege mittelst Reduction darzustellen, erhielt aber keine genügenden Resultate.

Ich erwähne schliesslich noch einer Bronzefarbe, die im Handel unter dem Namen „*Eisenschwarz*“ vorkommt und besonders zum Ueberziehen von Gypsfiguren benutzt wird, welche dadurch eine täuschende Aehnlichkeit mit blankem grauen Gusseisen erhalten. Es ist dieselbe äusserst fein zertheiltes Antimon, das durch Ausfällung mittelst Zink in dieser Form erhalten werden kann. Der an solchen Figuren zu beobachtende Ueberzug von Eisenrost wird durch Auftragen von Colcothar dargestellt.

---

2) *Farbige Kupferfolien.*

Eine mir zur Untersuchung übergebene prächtig purpurroth gefärbte Kupferfolie zeigte bei der chemischen Prüfung Folgendes:

Die dünne Kupferfolie ist auf der einen Seite blank versilbert und die Versilberung mit einer durch Cochenille roth gefärbten Gelatinelösung überzogen.

Eine Darstellung gefärbter Folien gelang vollkommen durch gleichmässiges Ueberstreichen des etwas angewärmten und sehr gut gereinigten silberplattirten Blechs mit einer durch verschiedene vegetabilische Farbstoffe gefärbten, nicht zu sehr verdünnten Gelatinelösung.

---

3) *Cadmiumamalgam.*

Seit einiger Zeit wird von den Zahnärzten zum Plombiren der Zähne mit gutem Erfolge ein Amalgam benutzt, das aus Cadmium und Quecksilber besteht und zwar enthalten 100 Theile dieses Amalgams:

$$\begin{array}{ll} Cd & = 25{,}99 \\ Hg & = \underline{74{,}00} \\ & 99{,}99 \end{array}$$

Dies entspricht nahezu der Formel 5Cd und 8Hg, welche erfordert:

$$\begin{array}{ll} Cd & = 25{,}829 \\ Hg & = \underline{74{,}161} \\ & 100{,}000 \end{array}$$

Man erhält ein Amalgam von dieser Zusammensetzung, wenn man Quecksilber mit überschüssigen Cadmiumspähnen zusammenreibt. Ein Amalgam, in welchem das Quecksilber vollständig mit Cadmium gesättigt ist, enthält nach Stromeyer 78,26 Th. Hg (2 At.) auf 21,74 Th. Cd (1 At.).

---

4) *Bromcadmium.*

Das Bromcadmium, so wie auch das Jodcadmium werden oft als Zusatz zur Jodcollodiumlösung bei der Photographie angewendet. Sie erhöhen die Empfindlichkeit der Collodiumschicht nach ihrer Behandlung mit Silber bedeutend.

Von den Photographen wird zu diesem Zwecke namentlich eine Flüssigkeit gebraucht, die von Paris aus unter dem Namen „*Liqueur de Johnson No.* 2." in den Handel kommt. Der wirksame Bestandtheil dieser ist Bromcadmium, welches gelöst ist in absolutem Alkohol. Einige Tropfen genügen vollkommen beim Ueberziehen einer Glasplatte.

100 Gewichtstheile Flüssigkeit enthalten 10 Gew.-Th. bei 100° getrocknetes Salz (CdBr + 2 Aq.). Bei Anwendung von krystallisirtem Bromcadmium hat man also auf 100 Gew.-Th. Alkohol 11,16 Gew.-Th. Salz (CdBr + 4 Aq) oder bei Anwendung von sublimirtem Salz auf 100 Gew.-Theile Alkohol 8,8 Gew.-Th. Salz (CdBr) zu nehmen.

Unter dem Namen „*Liqueur de Johnson No.* 1." verbrauchen die Photographen, ebenfalls um die Empfindlichkeit der Schicht zu erhöhen, eine Flüssigkeit, welche aus einem Gemisch von 2 Raumtheilen absolutem Alkohol mit 1 Raumtheil wasserfreiem Aether besteht und auf 100 Gewichtstheile dieses Gemisches 11 Gew.-Th. Jodammonium enthält.

Beide Flüssigkeiten werden als Geheimmittel zu hohen Preisen verkauft.

LXXII.

Ueber die Verbindungen des Tantals mit Fluor.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Das Hydrat der Tantalsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Fluorwasserstoffsäure zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die Auflösung trübt sich nicht durch Erhitzen, auch nicht durch Zusetzen von Schwefelsäure. Man kann die Lösung, mit Schwefelsäure versetzt, durch Abdampfen concentriren, ohne dass Tantalsäure sich ausscheidet. Nur wenn sie zu einem kleinen Volumen gebracht worden ist, wird sie etwas trübe; beim ferneren Abdampfen aber, wenn die Schwefelsäure concentrirt worden ist, löst sich durch Erwärmen die ausgeschiedene Tantalsäure wieder auf.

Wird die Lösung der Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure erhitzt und abgedampft, so verflüchtigt sich Tantalfluorid; es bleibt ein Rückstand, aus dem beim Glühen ein weisser Rauch von Tantalfluorid entweicht, während Tantalsäure zurückbleibt. Auch wenn man zu der Lösung der Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure Schwefelsäure setzt, so kann durch Abdampfen und durch Verjagung der Schwefelsäure nicht die ganze Menge der Tantalsäure wieder erhalten werden; es ist jedoch der Verlust nur ein sehr geringer.

Geglühte Tantalsäure löst sich nicht in Fluorwasserstoffsäure auf. Wenn man sie damit abdampft, Schwefelsäure hinzufügt und den trocknen Rückstand in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glüht, so erhält man die ganze Menge der angewandten Tantalsäure wieder. Mit Fluorammonium gemengt und geglüht, wird aber die geglühte Tantalsäure gänzlich verflüchtigt.

Das Tantalfluorid hat, wie das schon Berzelius hervorgehoben hat, eine ausgezeichnete Neigung, sich mit Fluormetallen zu Doppelverbindungen zu vereinigen.

Mit Fluorkalium verbindet es sich in mehreren Verhältnissen, und auch Berzelius hat keine einfache Verbindung, sondern Mengungen oder Zusammenkrystallisirungen von $KF + TaF_2$ und von $KF + 2TaF_2$ erhalten. — Mit Fluornatrium aber erhält man die Verbindung $NaF + TaF_2$, welche freilich nicht dem neutralen tantalsauren Natron entspricht.

LXXIII.

Notizen.

1) *Mangansaures Kali als Entfärbungsmittel.*

Mehrere organische Verbindungen, denen sehr hartnäckig fremdartige Farbstoffe anhängen, lassen sich nach Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, p. 373) vortheilhaft durch eine Lösung von mangansaurem Kali reinigen. Der Verf. hat besonders die Reinigung bei der Harnsäure, Hippursäure und Cyanursäure angewendet.

Um die Harnsäure rein darzustellen, werden die Schlangenexcremente mit einem Gemisch von Aetzkalk und kohlensaurem Natron bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht und das siedend heisse Filtrat mit kleinen Mengen einer mässig concentrirten Lösung des rohen mangansauren Kali zersetzt, bis der Farbstoff zerstört ist. Die vom Manganoxyd abfiltrirte Lösung des harnsauren Salzes wird heiss mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Je mehr das Ammoniak vorher entfernt ist, um so weniger braucht man vom mangansauren Salz.

Die Hippursäure reinigt man so. Aus dem eingedampften Kuhharn scheidet man durch Salzsäure rohe Hippursäure aus, krystallisirt diese einmal um, löst sie

darauf in verdünnter Natronlauge und verfährt darauf, wie bei der Harnsäure angegeben ist.

Die beim Erhitzen des Harnstoffs zurückbleibende, meist schmutzig gelbe Masse wird, um aus ihr Cyanursäure zu gewinnen, mehrmals mit kaltem Wasser abgespült, in verdünnter Kalilauge gelöst, darauf mit mangansaurem Salz behandelt und in verdünnter Lösung mit Salzsäure übersättigt. Beim Erkalten scheidet sich die Cyanursäure in schön ausgebildeten Krystallen aus, wenn die alkalische Lösung zuvor hinreichend lange gekocht war, sonst scheidet sich der pulvrige, mit der Cyanursäure isomere Körper aus.

Man kann eine Auflösung des mangansauren Kalis leicht bereiten und lange aufbewahren, und schmilzt zu diesem Behufe Braunstein mit chlorsaurem Kali und Aetzkali, übergiesst die Masse mit Wasser und wendet die klar abgegossene Auflösung an.

Es versteht sich von selbst, dass die Anwendung dieser Lösung zum Entfärben sehr vorsichtig geschehen muss, weil viele organische Substanzen durch dieselbe sehr stark angegriffen werden.

---

2) *Vortheilhafte Darstellungsmethode des Styracin.*

Die Gewinnung des Styracins aus Storax wird nach Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 376) sehr erleichtert, wenn man den Balsam mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht verdünnter Natronlauge bei höchstens 30° digerirt und auf das Filtrum giebt. Auf diesem bleibt alsdann das fast farblose Styracin zurück, welches gewaschen und getrocknet und aus Aether-Alkohol, wenn nöthig, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Die leicht durchs Filter gehende alkalische Flüssigkeit destillirt man, um das Styrol zu gewinnen, und aus dem Retortenrückstand gewinnt man auf die bekannte Art die Zimmtsäure.

3) *Analyse badischer Mineralien.*

(Forts. von Bd. LXVII, p. 205.)

Die in einem graugrünen porphyrartigen Trachyt am Eichberg bei Rothweil am Kaiserstuhl vorkommenden Krystalle von weisser bis gelblichweisser Farbe und scharfer Ausbildung, welche v. Leonhard als Leucit bezeichnet hat, sind nach C. Stamm (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX., pag. 287) nichts anderes als Analcim. Die Analyse der stets matten aber unzersetzten Krystalle gab für die Zusammensetzung in 100 Theilen folgende Zahlen:

Kieselsäure	54,023
Thonerde	22,545
Eisenoxyd	1,347
Magnesia	0,567
Kalkerde	2,906
Kali	0,711
Natron	10,135
Wasser	8,932
Phosphorsäure	Spuren
	101,166

Daraus ergiebt sich die Formel:

$$\dot{N}a_3 \dddot{S}i_2 + 3 . \overline{\dddot{A}}l\dddot{S}i_2 + 6\dot{H}.$$

Zu dieser Mittheilung macht Dr. Sandberger die Bemerkung, dass die Verwechslung des Leucits mit Analcim auch auf andern Fundorten vorgekommen sei, nämlich in Bezug auf die in den Klingstein-Klüften am Hohentwiel auf Natrolith aufsitzenden Krystalle. Mit diesem Vorkommniss am Kaiserstuhl stimmt der Analcim - Dolerit der Cyklopen-Inseln überein, wo ebenfalls das Mineral in eingewachsenen Krystallen vorkommt. Da der Leucit kein Bestandtheil des Trachytes am Kaiserstuhl ist, so verschwindet auch die bisher oft hervorgehobene Analogie dieser Erhebungsmassen mit eigentlich vulkanischen Gebirgen, denn das Auftreten des Granates im Melanit ist kein Stützpunkt mehr, da auch in Basalten Granatkörner vorkommen.

4) *Ueber den Meteorsteinfall bei Bremervörde.*

Der am 13. Mai 1855 bei dem Dorfe Gnarrenburg unter heftigem Getöse niedergefallene Meteorit, welcher in mehrere Bruchstücke zersplittert ist, zeigt an seinem grössten Stücke (an Gewicht von 25 Pfund 29 Loth) nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 244) eine unregelmässige dreiseitige Gestalt, ist mit einer bräunlichschwarzen matten, dünnen Rinde überzogen, und besitzt auf der Oberfläche, wie das Braunauer Eisen, flache Vertiefungen. Die innere Grundmasse des Steins ist ein feinkörniges, graues Gemenge verschiedener nicht leicht unterscheidbarer Mineralien, denen überall metallisches Eisen, hie und da auch gelbliches Schwefeleisen und Graphitblättchen, auch sehr sparsame Körnchen von grünem Olivin und schwarzem Chromeisen beigemengt sind. Eigenthümlich für diesen Stein sind kleine, kugliche, schwarze Körper, die sich leicht aus der Grundmasse lösen und dann halbkugelige Vertiefungen hinterlassen, sonst haben diese Steine die grösste Aehnlichkeit mit denen von Mezö-Madaras und dem von Serres in Macedonien, aber sie sind verschieden von dem Meteorit, der auf der Insel Oesel am 11. Mai desselben Jahres, also nur 2 Tage früher, fiel.

Aus einer gepulverten Probe des Steins zog der Magnet 20 p. C. Eisen; dieses enthielt 7,28 p. C. Nickel mit Kobalt und Phosphor und war nicht passiv.

Die Silicate wurden durch Chlorwasserstoffsäure theils zersetzt, theils nicht, ein Versuch zur Trennung dieser beiden Arten wurde nicht gemacht.

Die nach bekannten Methoden ausgeführten 2 Analysen, die eine durch Flusssäure, die andere durch schmelzendes Alkali, ergaben im Durchschnitt folgende procentige Zusammensetzung:

Metall. Eisen	21,61
Nickel	1,89
Kieselsäure	45,40
Magnesia	22,40
Eisenoxydul	4,36
Thonerde	2,34
Natron	1,18
Kali	0,37
Chromeisenstein	0,31
Graphit	0,14
Kobalt	unwägbare Menge
Phosphor	
Kalk	
Manganoxydul	
	100,00

Die Menge des Eisenoxyduls wurde nicht direct bestimmt, sondern aus dem Verlust an **100**, welcher gleich **0,97** war; diesen als Sauerstoff angenommen, berechnet sich die oben angegebene Menge Eisenoxydul.

5) *Ueber Serpentingesteine.*

Bei Gelegenheit von Serpentinanalysen verschiedener Fundorte fand A. Hayes (*Sillim. Amer. Journ. XXI.* No. **63**, pag. **382**), dass die weisse, die verschiedenen Gemengtheile des Gesteins verkittende Masse ein wasserfreies Magnesiacarbonat sei, milchweiss, durchscheinend, krystallinisch, härter als Kalkspath und von merkwürdiger Beständigkeit. Es braust in kalten Säuren kaum auf und bedarf langen Kochens damit, ehe es aufgelöst wird. Eben so kräftig widersteht es der Rothgluth, ehe es seine Kohlensäure verliert. Dem Serpetin von Roxbury (Vermont) entnommen, besteht es in **100** Th. aus:

Kohlensäure	48,8
Magnesia	45,6
Talk u. Spuren $\dddot{Si}$	3,60
Kiesels. Eisenoxydul	1,96

Der Serpetin von eben genanntem Fundort ist, frisch aus dem Bruch genommen, ein Gestein von dunkelgrünen und schneeweissen Gemengtheilen. Die Mineralien, welche den Hauptbestandtheil ausmachen, sind Talkblätter, dichter und fasriger Asbest, dunkelgrüner Chlorit, Talk- und Thon-

schiefer nebst Chromeisenstein. Meist sind sie eckig, bisweilen abgerundet und auf die verschiedenste Art gemischt. Die nahezu weissen Parthieen enthalten, wie die obige Analyse zeigt, ausser der kohlensauren Magnesia stets noch etwas fremde Beimengungen, und zwar in wechselnden Mengen, denn in andern Versuchen wurden über 5 p. C. des Talksilicats, 0,64 p. C. kieselsaure Thonerde, 1,5 p. C. Eisenoxydulsilicat und 1 p. C. Wasser gefunden. Die Gesammtzusammensetzung des Gesteins ist in 100 Th.:

Feuchtigkeit	0,40	
Kohlens. Magnesia	38,00	
Verschied. Mineralien	61,60	und diese bestehen aus:
	100,00	

Kieselerde	36,92
Magnesia	10,52
Oxyde des Mangans und Eisens	4,80
Thonerde	2,06
Chromeisen	0,63
Wasser	6,44
	61,37

Demnach ist der Hauptbestandtheil des Gesteins der wasserhaltige, aber bemerkenswerth ist, dass kein Kalk in diesem Serpentin vorkommt.

Der Serpentin von Proctorsville, Grfsch. Vermont, ist dunkelgrün, mit dünnen weissen Adern durchsetzt. 100 Th. desselben bestehen aus 33,45 p. C. verkittender Substanz und 66,55 Hauptbestandtheil, und jeder dieser Theile enthält:

Feuchtigkeit	0,40
Kohlensäure	17,05
Magnesia	16,00
	33,45

Wasser, gebunden	6,21
Kieselsäure	36,10
Magnesia	18,70
Oxyde des Eisens und Mangans	3,40
Thonerde	1,13
Chromeisen	0,92
	66,46

In einem anderen Versuch lieferten 100 Theile des Gesteins:

Wasser	5,60
Kohlens. Magnesia	26,40
Hauptbestandtheil	68,00
	100,00

Dieser Serpentin besteht augenscheinlich aus Talk und dichtem Asbest, durch etwas kohlensaure Magnesia verkittet. Auch im Serpentin von New Fane fand sich kohlensaure Magnesia in wechselnden Mengen und vom sogenannten Serpentin von Lynnfield ist dies schon lange bekannt. Dasselbe gilt von mehren europäischen Serpentinen von unbekanntem Fundort.

Als färbenden Bestandtheil betrachtet der Verf. ein Silicat des Eisenoxyduls und Eisenoxyds, welches er specieller untersuchen wird.

---

6) *Ueber den pseudomorphen Glimmer von Lomnitz.*

Die früher von G. Rose beschriebenen bemerkenswerthen Lomnitzer Pseudomorphosen von Glimmer nach Feldspath hat Gerh. v. Rath (Pogg. Ann. XCVIII, 280) chemisch untersucht, um über die Natur jener seltsamen Umwandlung Aufschluss zu erhalten. Die mehre Zoll grossen Zwillings-Krystalle (mit einer gemeinsamen Diagonalfläche) bestanden theils ganz und gar aus Glimmer, theils aus einem anscheinend unveränderten Kern und einer Hülle feinschuppigen grünen Glimmers. Der fleischrothe Kern enthielt stets eine Anzahl kleiner silberglänzender Punkte, von diesem Kern nach dem Rande zu wird die Farbe schmutzig grünlich weiss, die Spaltbarkeit ist nicht mehr die des Kerns und der Bruch rauh und uneben, aber deutlicher Glimmer ist noch nicht erkennbar, endlich aussen liegt eine mehr oder weniger dicke Rinde eines feinschuppigen hellgrünen Glimmers. Die Uebergangsmasse zwischen der Glimmerrinde und dem rothen Kern ist körnig und zerreiblich, enthält viel silberglänzende Punkte, umschliesst oft eine vollkommen frische Feldspathparthie und dringt bald mehr, bald weniger tief ins Innere, nicht immer parallel der äussern Umgränzung des Krystalls, hie und da erkennbaren Sprüngen und Spalten folgend, bisweilen im frischen Krystallinnern ein isolirtes Nest bildend, welches nur durch einen schmalen Verwitterungs-

streifen mit der äussern Zone zusammenhängt. Wird die weiche Masse zerrieben, so bemerkt man in ihr einige Quarztheilchen, deren sich auch in der äussern Glimmerschicht nicht selten vorfinden. Diese letztere enthält weder unveränderte Feldspathmasse, noch verwitterte zerreibliche, es liegen die über eine Linie grossen Glimmerkrystalle wie ein Haufwerk nach allen Richtungen hin in der Regel auf der weichen zerreiblichen Masse, sehr selten unmittelbar auf unverändertem Feldspath mit silberweissen Schuppen.

Die drei Bestandtheile, welche eben beschrieben sind, hatten folgende Zusammensetzung, ermittelt durch Aufschliessen (a) mit $\dot{Na}\ddot{C}$, (b) mit Flusssäure.

Der fleischrothe Feldspathantheil mit glänzenden Spaltungsflächen, von 2,544 spec. Gew., verlor beim Glühen nur Spuren von Wasser, wurde aber porcellanweiss mit Beibehaltung seines blättrigen Bruchs.

Er bestand in 100 Theilen aus:

	(a)		(b)	Mittel.	Saucrstoffverhältn.
$\dddot{Si}$	66,80	66,52	—	66,66	12
$\dddot{Al}$	18,78		19,01	18,86	3,10
$\dddot{Fe}$	0,49		0,44	0,46	
$\dot{Ca}$	0,32		0,40	0,36	0,99
$\dot{Mg}$	0,18		0,24	0,21	
$\dot{K}$	—		11,12	11,12	
$\dot{Na}$	—		3,01	3,01	
Glühverlust	0,50		—	0,50	
				101,18	

Die von kleinen Glimmerschüppchen nicht ganz reine Zone des verwitterten Feldspaths (die weiche zerreibliche Masse) gab im Kolben Wasser, hatte 2,646 spec. Gewicht und folgende Zusammensetzung:

	(a)	(b)	Mittel.	Nach Abzug d. Quarzes.	Sauerstoff-verhältniss.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	66,64 (Si + Quarz)	—	63,41	65,48	12
Quarz		3,23	3,23	—	
$\dddot{\mathrm{Al}}$	19,12	20,28	19,70	20,34	3,42 ($\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Fe}}$)
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	1,37	1,12	1,24	1,32	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	0,61	0,45	0,53	0,54	0,83 ($\dot{\mathrm{Ca}}$, $\dot{\mathrm{Mg}}$, $\dot{\mathrm{K}}$, $\dot{\mathrm{Na}}$)
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,38	0,21	0,29	0,30	
$\dot{\mathrm{K}}$	—	8,92	8,92	9,21	
$\dot{\mathrm{Na}}$	—	2,02	2,02	2,08	
Glühverlust	1,30	—	1,30	1,34	
			100,64	100,61	

Die Glimmerschuppen waren von dem zwischengelagerten Quarzkörnchen befreit, vollkommen durchsichtig grünlich, frei von Fluor und von 2,867 spec. Gewicht. Sie gaben im Kolben Spuren von Wasser, wurden beim Glühen braun unter Beibehaltung der Durchsichtigkeit und hatten folgende procentige Zusammensetzung:

	(a)		(b)	Mittel.	Sauerstoffverhältn.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	48,84	49,24	—	49,04	10,74
$\dddot{\mathrm{Al}}$	—		29,01	29,01	4,83 ($\dddot{\mathrm{Al}}$, $\dddot{\mathrm{Fe}}$)
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	5,47		5,66	5,56	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	0,23		0,11	0,17	1,0 ($\dot{\mathrm{Ca}}$ bis $\dot{\mathrm{H}}$)
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,76		0,75	0,75	
$\dot{\mathrm{K}}$	—		11,19	11,19	
$\dot{\mathrm{Na}}$	—		0,50	0,50	
$\dot{\mathrm{H}}$	1,16 (H + Glühverlust)			1,16	
Glühverlust		4,65	4,64	3,49	
				100,87	

Ob der Glühverlust von 3,49 p. C. in Wasser bestand, welches erst bei sehr hoher Temperatur wegging, oder in organischen Stoffen und Wasser, kann der Verfasser nicht angeben.

Die Zusammensetzung dieses Glimmers ist von der des gewöhnlichen Kali-Glimmer sehr abweichend und hat nur Analoga in einem von Rammelsberg untersuchten von unbekanntem Fundort und in dem vom Verf. analysirten Arendaler pseudomorphen (s. dies. Journ. LX, 444).

Vergleicht man die Analysen der verwitterten Bestandtheile mit denen des unzersetzten Antheils, und berechnet unter der Voraussetzung, dass die Thonerde in ihrer absoluten Menge unverändert geblieben sei, die Thonerde der Zersetzungsprodukte auf den Thongehalt des frischen Antheils und eben so die andern Bestandtheile proportional dieser Reduction, so ergiebt sich, dass bei der Verwitterung des Feldspaths Kieselsäure, Kali und Natron fortgeführt wurden, Eisenoxyd und Wasser aber eintreten, um daraus die weiche zerreibliche Masse zu bilden, und zwar schieden vom Natrongehalt $^{37}/_{100}$, vom Kaligehalt nur $^{23}/_{100}$ aus. Von der ausgetretenen Kieselsäure blieb ein Theil bei den neugebildeten Produkten in der Gestalt freier Kieselerde, nachmals unlöslich geworden; das ausgeschiedene Natron wurde nicht wieder zu den Zersetzungsprodukten der ursprünglichen Substanz verwendet, sondern fortgeführt. Dieses sind Erscheinungen, die sich auch sonst noch bei mineralischen Umbildungen verfolgen lassen. Kalkerde und Magnesia sind bei dieser Umwandlung nicht wesentlich verändert. Das Hinzutreten von Eisenoxyd in den Pseudomorphosen hat etwas Auffallendes, aber es ist neuerlich von G. Bischof durch das Experiment dargethan, dass sich kieselsaures Eisenoxyd bildet, wenn Eisenoxydhydrat mit kieselsaurem Natron gekocht wird. Ein anderes Beispiel für Eintritt von 15 p. C. Eisenoxyd hat der Verf. früher beobachtet (s. dies. Journ. Bd. LX, pag. 378).

Vergleicht man die Zusammensetzung des Glimmers mit der des ursprünglichen Feldspaths und des Zwischenprodukts, so ergiebt sich, dass der Feldspath bei der Ueberführung in die weiche Masse nicht ganz 7 p. C., bei der Ueberführung in Glimmer aber 34,5 p. C. verloren hat (die eingetretenen Mengen Eisenoxyd und Wasser gegen gleiche Mengen ausgetretener Substanzen compensirt). Die Entstehung des Glimmers ist durch analoge aber weiter fortgeschrittene Zersetzung wie die der zerreiblichen Masse zu erklären; aber es bleibt noch der Umstand unerklärt, wie eine Substanz von bestimmter Mischung und Gestalt durch eine amorphe Zwischen

substanz ohne bestimmte Zusammensetzung in ein neues Mineral von neuer bestimmter Gestalt und Mischung übergehen konnte. Eine ungezwungene Formel für den fraglichen Glimmer wagt der Verf. nicht abzuleiten, ohwohl die Sauerstoffverhältnisse der Zusammensetzung $\dot{R}_3\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}_2$ entsprechen, aber hierin würden die schwachen Basen auf höherer Sättigungsstufe stehen, als die starken.

Sehr bemerkenswerth ist, dass der aus dem Wernerit ($\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$) entstandene Glimmer mit dem obigen eine sehr ähnliche Zusammensetzung hat, dass also aus zwei so verschiedenen Mineralien dasselbe Zersetzungsprodukt entstehen könne. Nicht minder auffallend ist aber die pseudomorphe Glimmerbildung aus Andalusit, Beryll, Cordierit, Cyanit, Hornblende, Turmalin und Nephelin. (Es scheint daraus hervorzugehen, dass der Begriff Glimmer noch nicht fixirt ist und dass man Mineralien mit dem Aeussern des Glimmers geradezu Glimmer nennt, ohne ihre chemische Zusammensetzung ein entscheidendes Wort mit sprechen zu lassen. Ist überhaupt noch keine allgemeine Formel für die Gattung Glimmer möglich, so ist sie zur Zeit eine Rumpelkammer für verschiedene Mineralien mit ähnlichem Aeussern und man darf keine analoge Zusammensetzung für die Individuen verlangen.
D. Red.)

---

7) *Ueber die Löslichkeit des oxalsauren Kalks in Phosphorsäure.*

Wenn man eine Lösung von frisch gefälltem oxalsauren Kalk in Phosphorsäure, welche 0,1 bis 0,2 Grm. des Salzes, in der genügenden Menge der Säure gelöst, enthält, mit 5 — 600 C. C. Wasser verdünnt, so bleibt sie während des Erkaltens klar. Setzt man nach Neubauer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, pag. 223) zu dieser Lösung tropfenweise Natronlauge, so entsteht ein wieder verschwindender Niederschlag, aber nach längerer Zeit scheidet sich gut krystallisirte, oxalsaure Kalkerde aus der noch stark sauren Flüssigkeit aus. Bei weiterem vorsichtigen Zusatz von Natronlauge erhält man noch fernere Krystallisationen.

Preisaufgabe.

Die Versammlung des allgemeinen Vereins deutscher Gerber hat in ihrer Sitzung am 13. October beschlossen, die, dem Gerber so wichtige Ermittlung des Gehaltes der verschiedenen Gerbmaterialien an wirksamem Gerbstoff zur Preisaufgabe zu machen. Es wird also ein einfaches, auch dem Nichtchemiker hinreichend leicht zugängliches Verfahren verlangt, um den Gerbstoffgehalt der genannten Materiale, besonders der Eichenrinde, mit einer für praktische Zwecke hinreichenden Genauigkeit zu ermitteln. Der Preis ist auf fünfzig Thaler festgestellt. Die Preisbewerber haben ihre Eingaben in gewohnter Art mit einer Devise zu versehen, ihren Namen aber in einem beigegebenen verschlossenen, mit derselben Devise versehenen Couvert zu nennen, und beides bis zum 1. August 1857 an den Herrn Lederfabrikanten Söhlmann in Linden vor Hannover einzusenden. Zu Preisrichtern sind die Prof. Fehling in Stuttgart, Stein in Dresden und Heeren in Hannover ernannt, und es ist beschlossen, dass der Preis jedenfalls zuerkannt werden solle, und wäre auch nur eine einzige Preisschrift eingegangen.

Sollte der Verf. der gekrönten Preisschrift die im nächsten Herbst stattfindende Versammlung der deutschen Gerber durch seinen Besuch erfreuen, so wird ihm dazu eine Extra-Vergütung von 30 Thalern für Reisekosten zugesichert.

Druckfehler.

In der Abhandlung von Gentele „über Kobaltoxydammoniak-Verbindungen“ Bd. LXIX, p. 129 sind folgende Fehler zu verbessern:

Seite 138 bei Salz D. anstatt der Formel $Co_2 3NH_2 SO_3, 2(NH_4 OSO_3) + 6HO$ soll es heissen: $Co_2 3NH_2 SO_3\ 2(NH_4 O\ 2SO_3) + 6HO$,

Seite 141 soll es heissen statt $Co_2 3NH_2\ 2NH_4 SO_3 + 4HO$: $Co_2 3NH_2, 2NH_4 OSO_3 + 4HO$.

Druck von C. W. Vollrath.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1856.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXVII—LXIX.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen : : bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

